

FAKULTÄT V - Institut für Reine und Angewandte Chemie

Dissertation über die

Abscheidung und Zersetzung von Selten-Erd-Oxid-Precursorn auf der H-terminierten Si(111)- und der SiO₂-Oberfläche

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften Dr. rer. nat vorgelegt von Hanno Schnars geboren am 31.12.1979 in Oldenburg (i.O.)

10.01.2009

Zweiter Gutachter: Tag der Disputation:

Betreuende Gutachterin: Prof. Dr. Katharina Al-Shamery Prof. Dr. Mathias Wickleder 25.02.2009

> "So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach der Zeit und den Umständen das Möglichste getan hat." Johann Wolfgang von Goethe

Danksagung

Ich möchte vor allem Frau Prof. Dr. K. Al-Shamery für die sehr gute Betreuung und ihre ständige Diskussionsbereitschaft danken, die für die Erstellung dieser Arbeit unverzichtbar waren. Auch in Zeiten knapper werdender finanzieller Mittel hat sie es geschafft, immer für gute Arbeitsbedingungen zu sorgen!

Herrn Prof. Dr. M. Wickleder möchte ich meinen Dank aussprechen, da er sich bereit erklärt hat, trotz seiner vielen Verpflichtungen, als zweiter Gutachter zur Verfügung zu stehen.

Für die Erstellung dieser Arbeit waren zahlreiche externe TEM-Untersuchungen notwendig. Viele von diesen wurden in Bremen am Fraunhofer Institut IFAM von Herrn Dr. Kübel durchgeführt, dem ich für seine über das übliche Maß hinausgehende Diskussionsbereitschaft danken möchte. Außerdem wurden TEM-Untersuchungen an der Universität Osnabrück von Herrn Dr. Karsten Kömpe aus der AG von Prof. Dr. Haase durchgeführt, dem ich hier ebenso herzlich danken möchte.

Die Kollegen der Arbeitsgruppe waren stets hilfs- und diskussionsbereit, sowohl bei wissenschaftlichen Fragestellungen als auch bei privaten Themen; sehr oft brachte eine kleine Ablenkung den nötigen Abstand für die Lösung des Problems. Vielen Dank! Ein besonderes Dankeschön gilt den Laserboys für gelegentliches Büro-Asyl, ich hoffe, ich habe die Nerven von Kapitän Dirk nicht allzu häufig mit Seemannsgarn strapaziert.

Sabine und Barbara waren immer Helfer und Retter in allen Lagen und Angelegenheiten, vielen Dank für eure stete Bereitschaft!

Allen Mitarbeitern der universitären Werkstätten möchte ich für die schnelle Lösung apparativer Probleme danken; Herr Nustedt und Herr Büsow haben ihren besonderen Anteil daran. Besonderer Dank gilt meinen Eltern, auf die ich mich in allen Situationen und Lebenslagen stets verlassen kann und die mir immer aufbauend zur Seite standen.

Meiner Freundin Maren danke ich mehr als tausendfach für Ihre Geduld, Unterstützung und ihr immerwährendes Verständnis für mich und meine Arbeit. Das Gelingen dieser Arbeit ist ganz allein ihr Verdienst. Danke für deine Geduld mit mir!

Inhaltsverzeichnis

Al	Abkürzungsverzeichnis				
1	Ein	leitung			
	1.1	Motivation	15		
	1.2	Aktueller Stand der Forschung	16		
	1.3	Überblick	18		
2	Die	Ultrahochvakuum-Anlage	21		
	2.1	Hauptrezipient	21		
		2.1.1 Modifikationen des Probenschlittensystems	26		
	2.2	Proben-Transfersystem	28		
	2.3	Schleuse	29		
	2.4	Parkstation	33		
3 Theoretische Grundlagen		eoretische Grundlagen	35		
	3.1	Scanning-Tunneling-Microscope - STM	35		
		3.1.1 Einleitung	35		
		3.1.2 Theoretische Grundlagen	36		
		3.1.3 Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden $% \mathcal{A}$.	40		
	3.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS \ldots	41		
		3.2.1 Einleitung	41		
		3.2.2 Theoretische Grundlagen	42		
		3.2.3 $$ Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden $$.	45		
	3.3	Thermische Desorptions-Spektroskopie	46		

		3.3.1	Einleitung	46
		3.3.2	Theoretische Grundlagen	46
		3.3.3	Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden .	48
	3.4	Low B	Energy Electron Diffraction - LEED	49
		3.4.1	Einleitung	49
		3.4.2	Theoretische Grundlagen	50
		3.4.3	Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden .	51
	3.5	Raste	relektronenmikroskopie	51
		3.5.1	Einleitung	51
		3.5.2	Theoretische Grundlagen	52
			3.5.2.1 Elektronenquelle	52
			3.5.2.2 Signalarten	52
			3.5.2.3 Qualitative Analyse - EDX	53
			3.5.2.4 Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messme- thoden	53
	3.6	Trans	missionselektronenmikroskopie	54
		3.6.1	Einleitung	54
		3.6.2	Theoretische Grundlagen	54
		3.6.3	Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden .	56
	3.7	Focus	ed-Ion-Beam-Manipulation	56
		3.7.1	Einleitung	56
		3.7.2	Theoretische Grundlagen	57
		3.7.3	$eq:Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden \ .$	57
4	Pra	ktisch	er Teil	59
	4.1	Präpa	ration der Silizum-Oberfläche	60
		4.1.1	Einleitung	60
		4.1.2	Grundlagen zur Si(111)-Oberfläche	61
		4.1.3	Präparation der reinen Silizium-Oberfläche im UHV	63
			4.1.3.1 Herstellung der Si(111) 7x7 Rekonstruktion	63

		4.1.3.2 Modifikation der Heizzyklen
		4.1.3.3 Sputtern mit Ar^+ -Ionen
	4.1.4	Präparation der Silizium-Oberfläche an Luft - nasschemische Präparation zur Herstellung einer H-terminierten Silizium-
		Oberflache
		4.1.4.1 Präparation der Silizium-Oberfläche nach Litera- turangaben
		4.1.4.2 Modifizierte Präparation der Silizium-Oberfläche 77
4.2	2 Applil	kation der Precursor-Materialien auf die Silizium-Oberfläche 84
	4.2.1	Applikation der Precurosr-Materialien mit dem "drop-cast"-Verfahren85
	4.2.2	Applikation der Precursor-Materialien durch "dip-coating"der Probe85
	4.2.3	Applikation der Precursor-Materialien unter Verwendungder Liquid-Dosing-Unit86
	4.2.4	Applikation der Precursor-Materialien auf die SiO ₂ -Oberfläche
		im UHV
		4.2.4.1 Vorversuche
		4.2.4.2 Zusammenfassung
4.3	3 Thern	nolytische Zersetzung des Precursors
	4.3.1	Zersetzung des Precurosors im UHV
	4.3.2	Zersetzung des Precursors in Schutzgasatmosphäre 96
4.4	4 Probe	npräparation für cross-sectional-TEM-Imaging 96
	4.4.1	Herstellung von TEM-Lamellen unter Verwendung des REM und des FIB 97
	4.4.2	Ex-situ lift-out der TEM-Lamellen mit Hilfe eines mechani- schen Mikromanipulators
	4.4.3	Cross-sectional TEM- und STEM-Imaging mit räumlich aufgelöstem EDX-Mapping
4.5	5 Ergeb	nisse \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 107
	4.5.1	Mechanismen des Schichtemwachstums auf Substraten 109
	4.5.2	Literaturüberblick

4.5.3 Thermogravimetrische Analyse					112
		4.5.4	Thermis	che Desorptionsspektroskopie	113
		4.5.5	Röntgen	photoelektronenspektroskopie - XPS	117
			4.5.5.1	Einleitung	117
			4.5.5.2	Das Si2p-Signal vor und nach der Obeflächenprä-	
				paration	118
			4.5.5.3	Das Si2p-Signal vor und nach der Thermolyse	120
			4.5.5.4	Das La3d-Signal vor und nach der Thermolyse	125
			4.5.5.5	Das O1s-Signal vor und nach der Thermolyse	130
			4.5.5.6	Das N1s-Signal vor und nach der Thermolyse	137
			4.5.5.7	Winkelabhängige XPS-Messungen zur Schichtdi- ckenbestimmung - ARXPS	138
		4.5.6	Cross-se	ctional-TEM-Imaging	143
		4.5.7	Rasterki	aftmikroskopie - AFM	155
		4.5.8	Rastertu	nnelmikroskopie - STM	156
			4.5.8.1	Einleitung	156
			4.5.8.2	Untersuchungen der auf der H-terminierten Silizi- umoberfläche abgeschiedenen Filme	158
5	Dis	kussior	ı der Erg	gebnisse und Zusammenfassung	167
	5.1	Diskus	ssion der l	Ergebnisse	167
	5.2	Zusam	nmenfassu	ng	168
6	Aus	blick			171
	6.1	Verwe	ndung an	derer Precursor-Materialien	171
	6.2	Absch	eidung vo	n Filmen mit diskret wählbarer Schichtdicke	172
		6.2.1	drop-cas	t- und dip-coating-Applikation	172
		6.2.2	Applikat	tion durch die LDU	172
7	Anł	nang			173
	7.1	Chara denen	kterisieru Filme .	ng der dielektrischen Eingenschaften der abgeschie-	173

	7.1.1	Allgemeine Grundlagen der Elektrostatik und der Elektro- dynamik	173
	7.1.2	Methoden der Charakterisierung	177
7.2	XPS-N	Messungen an Neodymnitrat als THF-Komplex	178
7.3	Liste o	der vermessenen Proben	178
Literaturverzeichnis			188
Abbildungsverzeichnis 1			
Tabellenverzeichnis 20			

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung Bedeutung

8	
ARXPS	Angle-Resolved X-Ray-Spectroscopy
AFM	Atomic-Force-Microscopy
ALD	Atomic-Layer-Deposition
AVD	Atomic-Vapor-Deposition
Au	Gold
BFD	Bright-Field-Detector
С	Kohlenstoff
CCI	Constant-Current-Imaging
CHI	Constant-Hight-Imaging
Cl	Chlor
DFD	Dark-Field-Detector
EDX	Energy-Dispersive-X-ray Spectroscopy
EELS	Electron-Energy-Loss-Spectroscopy
EOT	Equivalent Oxide Thickness
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analyses
eV	Elektronenvolt
F	Fluor
FIB	Focused Ion Beam
Ga	Gallium
Н	Wasserstoff
HAADF	High-Angle-Annular-Dark-Field
HRTEM	${\it High-Resolution-Transmission-Electron-Spectroscopy}$
IETS	Inelastic-Electron-Tunneling-Spectroscopy
IR	Infrarot

Ir	Iridium
La	Lanthan
LDU	Liquid Dosing Unit
LEED	Low-Energy-Electron Diffraction
LMIS	Liquid Metal Ion Source
MOCVD	Metal-Organic-Chemical-Vepor-Deposition
MOSFET	Metal-Organic-Semiconductor-Field-Effect-Transistor
Ν	Stickstoff
0	Sauerstoff
PID	P-Glied, I-Glied, D-Glied
Pt	Platin
QUAD	Quadrupol-(Massenspektrometer)
RCA	Radio Corporation of America
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
SPM	Scanning-Probe-Microscopy
SPV	Surface Photovoltage Technique
STEM	Scanning-Transmission-Electron-Microscopy
STM	Scanning-Tunneling-Microscopy
S	Schwefel
Si	Silizium
TGA	Thermogravimetrie-Analyse
TDS	Thermo-Desorption-Spectroscopy
TEM	Transmission-Electron-Microscopy
THF	Tetrahydrofuran
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelectron-Spectroscopy
UV	Ultraviolett
W	Wolfram
XPS	X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy

Kurzzusammenfassung

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden aus der Literatur bekannte Verfahren zur nasschemischen Präparation der H-terminierten Si(111)-Oberfläche und zur Präparation der Si(111)-7x7-Rekonstruktion im Ultrahochvakuum erfolgreich reproduziert. Ein in Lösung befindlicher Precursor wurde über die Applikationsmethoden "drop-cast", "dip-coating" und "liquid-injection-precursor-deposition" auf die Hterminierte Si(111)- und die SiO_2 -Oberfläche dosiert. Über definiertes Heizen der Probe im Ultrahochvakuum und auch unter Schutzgas fand eine Thermolyse des Precursors statt, sodass eine dünne Schicht aus La_2O_3 auf der Oberfläche zurück blieb. Die entstandene Schicht wurden mit den Methoden der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, der Rastertunnel- und der Rasterkraftmikroskopie sowie der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Untersuchungen mit dem Rastertunnel- und dem Rasterkraftmikroskop zeigten deutlich die Ausbildung von Inseln mit einer Höhe von einigen Nanometern auf der Oberfläche. Außerdem wurden über die Röntgenphotoelektronenspektroskopie Hinweise auf die Bildung einer Zwischenschicht zwischen dem Si-Substrat und dem La_2O_3 gefunden. Über winkelabhängige XPS-Messungen konnte die Dicke der auf dem Si-Substrat abgeschiedenen Schicht mit knapp vier Nanometern bestimmt werden. Die Entstehung der Inseln und deren Höhe konnte über die Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt werden. Es wird ausführlich die Präparation einer TEM-Lamelle mit Hilfe des fokussierten Ionenstrahls beschrieben und auf die Besonderheiten eines "ex-situ lift-out" der Lamelle mit einem mechanischen Mikromanipulator hingewiesen. Untersuchungen mit Hilfe der Thermischen Desorptionsspektroskopie konnten zeigen, dass bei der Thermolyse des Precursors wie erwartet NO_2 als

Hauptprodukt entsteht und dass die Zersetzung in zwei Stufen verläuft. Es wurden aber auch Anzeichen dafür gefunden, dass entgegen den Erwartungen auch *NO* als direkts Reaktionsprodukt entsteht.

Abstract

In this work, the methods for the wet-chemical preparation of the H-terminated Si(111)-surface and those for preparation of the Si(111)-7x7-reconstruction of the surface in the ultra high vacuum that are known from literature were reproduced. By using three different application methods, namely "drop-cast", "dip-coating" and "liquid injection precursor deposition", a solution of a precursor material was applied, respectively dosed, onto the H-terminated Si(111)- and the SiO_2 -surface. Using well-defined heating conditions for the sample both under UHV-conditions and under inert gas the precursor decomposed leaving a thin film consisting of La_2O_3 on the sample-surface. This film was analyzed using XPS-, STM-, AFMand TEM-techniques. The analysis done by STM showed very clearly the formation of islands on the surface, which had a height of a few nanometers. In addition to that, the analysis by using XPS indicated the appearence of an interfacial layer between the silicon substrate und the La_2O_3 . Furthermore it was possible to determine the thickness of the thin film deposited on the silicon-substrate by means of angle-resolved XPS. The thickness revealed was about four nanometers. This thickness and the formation of the islands were confirmed by using TEM methods. A special focus was put on the production of TEM-lamellas by means of a Focused-Ion-Beam-System and on how to handle the lamella for doing an ex-situ lift-out with a mechanical micromanipulator. In the end TPD-measurements were done showing that the decomposition of the precursor proceeded in two steps, as known from the literature, and that the core product was NO_2 . However, there was evidence that against the expectations NO was found to be a direct product of the thermal decomposition.

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Schon seit mehreren Jahren existiert in der Halbleiterindustrie der Wunsch nach neuen Materialen für die Herstellung von Feldeffekttransistoren, den sogenannten "MOSFET". Dieser Wunsch entsteht durch die zunehmende Miniaturisierung der "Internen Schaltkreise" (IC) und der damit direkt verbundenen, notwendigen Verkleinerung der MOSFET. In der bekannten Bauweise der MOSFET dient der Gate-Isolator zur Isolation des Gate-Kanals von der Gate-Elektrode, siehe dazu Abbildung 1.1.

Als Gate-Isolator wird schon seit Jahrzehnten SiO_2 verwendet, das jedoch bei zunehmender Verkleinerung des MOSFET einige nachteilige Eigenschaften zeigt: Wird der als Gate-Isolator verwendete SiO_2 -Film immer dünner (< 2 nm), so



Abbildung 1.1: Schemazeichnung eines MOSFET

erhöht sich der sogenannte, durch den quantenmechanischen Tunneleffekt ermöglichte "Leckstrom" durch den Gate-Isolator exponentiell. Dieser Leckstrom führt einerseits zu einer deutlich erhöhten Abwärme des ICs und andererseits zu Schaltfehlern des MOSFET. Ein bloßes Heraufsetzen der Dicke der SiO_2 -Schicht würde nicht zum gewünschten Ergebnis führen, da bei gleichzeitiger Verkleinerung aller anderen Teile der MOSFET dieser nicht mehr richtig skaliert wäre. Um diesen Leckstrom zu minimieren, ist die Einführung neuer Materialen für die Gate-Isolator-Schicht notwendig. Aus der Theorie der Elektrodynamik bzw. Elektrostatik ergibt sich schnell eine wichtige Bedingung für diese Materialien: Die elektrische Feldkonstante κ muss einen entsprechend hohen Wert haben, im Idealfall zwischen 20 und 40, damit die Dicke der Isolator-Schicht verringert werden kann und die Gate-Kapazität trotzdem konstant bleibt. Außerdem sollte die sogenannte "Bandlücke" zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband des Materials mind. 5 eV betragen um den Leckstrom entsprechend gering zu halten. Wilk et al. [1] geben einen sehr ausführlichen Überblick über die notwendigen und wünschenswerten Materialeigenschaften, diskutieren die Qualität der Grenzschicht und stellen Überlegungen zur thermischen Stabilität verschiedener Filme auf Silizium an. Vor allem die Oxide der Selten-Erd-Metalle (REO) sind hier sehr aussichtsreiche Kandidaten (vgl. [2]), da von ihnen schon länger bekannt ist, diese Erfordernisse zu erfüllen. Allerdings stellt sich bei diesen Materialien die ungleich schwierigere Aufgabe ein industriell geeignetes Verfahren zur Aufbringung derselben zu finden.

1.2 Aktueller Stand der Forschung

Um eine möglichst genau definierte Schichtdicke des Gate-Isolators auf das Substrat auftragen zu können, wurden verschiedene Verfahren getestet, die alle ihre spezifischen Vor- und Nachteile aufweisen. Das Verfahren der "Atomic Layer Deposition" (siehe hierzu [3] bis [18]) wird zur Zeit als eine vielversprechende Methode angesehen um in zwei zeitlich getrennten Halbreaktionen eine Monolage des gewünschten REOs auf das Substrat aufzubringen. Eine sehr umfassende Beschreibung dieses Verfahrens, seiner Historie, seiner Vor- und Nachteile, der Anwendungsmöglichkeiten und seiner Grenzen geben Leskelä und Ritala in [19] und [20]. Versuche mit z.B. Al_2O_3 und HfO_2 verliefen bereits sehr erfolgreich. Päiväsaari et al. präsentierten 2005 eine umfangreiche Vergleichsstudie[21] zur Abscheidung von acht verschiedenen Selten-Erd-Oxiden auf Si(100) via ALD. Dennoch ist weiterhin ein Bedarf an anderen Gate-Oxid-Materialen vorhanden und die Eigenschaften der bereits bekannten Materialen sind noch nicht vollständig untersucht. Nachteil des ALD-Verfahrens ist die niedrige Geschwindigkeit, mit der die Schichten auf dem Substrat wachsen und die Verwendung von metallorganischen Precursorn. Diese können eine Verunreinigung der abgeschiedenen Schicht mit Kohlenstoff zur Folge haben, was die dielektrischen Eigenschaften der Filme negativ beeinflussen kann. Eben diese Verunreinigung (und weitere durch Fluor und Wasserstoff) zeigten auch die von Päiväsaari et al. untersuchten Oxide. Ein weiteres Verfahren ist das AVD (Atomic Vapor Deposition) als ein Spezialfall des MOCVD. Hierbei werden metallorganische Precursor verwendet, die allerdings sehr oft nur schwer flüchtig sind, geringe thermische Stabilität haben und an Luft nicht stabil sind [4]. Diese Eigenschaften erschweren den Umgang mit diesen Precursorn und erhöhen den Aufwand bei deren Verwendung. AVD kann diese Probleme lösen, indem die Precursor in einem Lösungsmittel gelöst bei Umgebungstemperatur aufbewahrt werden und erst unmittelbar vor der Verwendung in einer speziellen, geheizten Einspritzdüse auf die notwendige Temperatur gebracht werden. Auch hier ist aber der apparative Aufwand nicht gering. Außerdem werden hier ebenfalls vielfach metallorganische Precursor verwendet, durch die der abgeschiedene Film mit Kohlenstoff verunreinigt werden kann. Darüber hinaus müssen für dieses Verfahren sauerstoffhaltige Verbindungen für die Reaktion der Precursor zugeführt werden, die unweigerlich zur Ausbildung einer Zwischenschicht zwischen der Oxidschicht und dem Trägermaterial (Silizium) führen. Wie eine solche Zwischenschicht die elektrischen Eigenschaften der Oxidschicht beeinflusst ist noch nicht geklärt und Gegenstand laufender Untersuchungen [22][23]. Während vor einigen Jahren die Bildung einer Zwischenschicht aus SiO_2 noch als kritisch diskutiert wurde^[24], scheint sich aktuell zu zeigen, dass die Ausbildung einer oder sogar mehrerer Zwischenschichten auch positive Einflüsse auf die dielektrischen Eigenschaften haben kann. Derzeit werden Schichten aus mehreren verschiedenen Materialien als Gate-Elektrode mit einem auf einer Zwischenschicht aufgebrachten Gate-Oxid aus z.B. ZrO_2 diskutiert und untersucht.

Auch die Abscheidung dünner Schichten über das MBE-Verfahren (Molecular Beam Epitaxy) wird laufend untersucht und verspricht bei Verdampfung des reinen Oxids mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers einen sehr sauberen Film ohne Unreinheiten. Allerdings stellten Fissel et al.[25] kürzlich dar, dass bei diesem Verfahren die verschiedenen Parameter, insbesondere der Partialdruck des Sauerstoffs, genau gewählt und überwacht werden müssen, das es sonst zu einer ungewollten Bildung von Silizid-Einschlüssen oder einer Zwischenschicht aus SiO_2 kommen kann.

Nicht nur die Suche nach neuen Materialen und passenden Beschichtungsverfahren ist Gegenstand der momentanen Forschung, die erfolgversprechendsten Materialien müssen auf ihre Zuverlässigkeit untersucht werden. Gerade im Bereich der MOS-Bauteile ist es von großer Bedeutung, dass es nicht zu durch den Fertigungprozess hervorgerufenen Fehlfunktionen kommt. Martin et. al. [26] haben kürzlich Untersuchungsergebnisse zu "plasmainduced damages" (PID) von MOS-devices vorgestellt und verschiedene Lösungsvorschläge präsentiert. Bae et. al. [27] haben Untersuchungen zum "electron trapping" in Dielektrika angestellt und Prozesse zur Reduzierung der "gefangenen Ladungen" und zur signifikanten Verbesserung der Bauteile gezeigt. Maitra et. al. [28] konnten für verschiedene Beispiele den Einfluss von Metall/high-k-Material-Kombinationen als Gate-Elektrode auf die physikalischen Eigenschaften eines Transistors darstellen und dazu beitragen, dass derartige Kombinationen im heutigen CMOS-Prozess benutzt werden. Alle diese verschiedenen Beispiele dienen als Beleg für die derzeit unternommenen Anstrengungen zur Charakterisierung der zur Verfügung stehenden Materialien und sind notwendig für eine richtungsweisende Entscheidung bezüglich der in den nächsten Jahren zu verwendenen Fertigungsprozesse.

1.3 Überblick

Grundsätzliches Ziel dieser Arbeit soll die Abscheidung dünner Filme aus La_2O_3 als high- κ -Dielektrikum (Robertson fand für La_2O_3 einen κ -Wert von 30 und eine Bandlücke von 6 eV [29]) auf Si-Wafer-Oberflächen sein. Hierzu wird $La(NO_3)_3$ als Precursor in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst auf die Oberfläche appliziert und thermisch im Ultrahochvakuum zersetzt. Die Ergebnisse dieser Thermolyse werden mit verschiedenen Methoden untersucht um die Schicktdicke der Filme zu bestimmen und Aussagen über die Struktur und Oberflächenbeschaffenheit der Filme zu machen.

Im folgenden und zugleich zweiten Kapitel dieser Arbeit soll der experimentelle Aufbau der für die Untersuchungen verwendeten UHV-Anlage zusammengefasst beschrieben werden. Vor allem die wesentlichen Änderungen und Modifikationen der Anlage für die neue Aufgabenstellung werden hervorgehoben. Im dritten Kapitel erfolgt eine kurze Darstellung der theoretischen Grundlagen der für diese Arbeit wesentlichen Analyse-Methoden. Auf eine sehr detaillierte Beschreibung wurde hier weitgehend verzichtet, für weiterführende Informationen wird auf entsprechende Standardwerke der Literatur verwiesen. Das vierte Kapitel stellt die praktischen Arbeiten und notwendigen Vorversuche dar und geht anschließend im Detail auf die erhaltenen Ergebnisse ein. Diese werde dort und im fünften Kapitel diskutiert und zusammengefasst. Der Ausblick wird in einem eigenständigen sechsten und letzten Kapitel gegeben. Hier werden insbesondere bereits erfolgreich durchgeführte Vorversuche dargestellt und die dadurch gewonnenen Erkenntnisse festgehalten. Außerdem wird erläutert, welche geplanten praktischen Untersuchungen in naher Zukunft durchgeführt werden sollen oder könnten bzw. sich aktuell in der Durchführung befinden. Es werden Vermutungen geäußert, welche Änderungen der Parameter bei nicht erfolgreich verlaufenden Vorversuchen Aussicht auf Erfolg verprechen könnten.

Kapitel 2

Die Ultrahochvakuum-Anlage

Die verwendete UHV-Anlage (siehe Abbildung 2.1) und deren Konfiguration wurde sehr ausführlich von Neuendorf in [30] beschrieben, nachfolgend wird nur eine verkürzte Darstellung der UHV-Anlage vorgenommen. Eine Übersicht der Anlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

2.1 Hauptrezipient

Der Hauptrezipient der UHV-Kammer ist mit verschiedenen Geräten zur chemischphysikalischen Analyse ausgestattet. Diese Geräte sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Der Hauptrezipient wird mit einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar betrieben. Um diesen Druck zu erzeugen und zu halten wird eine Turbomolekularpumpe (TMP) der Firma Pfeiffer vom Typ 501 verwendet, als Vorpumpe zur TMP wird eine Scrollpumpe der Firma Varian vom TYP SH110 eingesetzt. Außerdem verfügt der Hauptrezipient über eine Titansublimationspumpe, die bei Bedarf in Intervallen von 480 Minuten für jeweils 90 Sekunden mit ca. 45 Ampere betrieben wird.

Der Haupt-Manipulator kann in x- und y-Richtung über zwei Mikrometerschrauben jeweils über ± 25 mm und in z-Richtung über einen Zahnrad-Schneckenantrieb justiert werden. Da die Untersetzung durch den Zahnrad-Schneckantrieb bei großen Höhenverstellungen dazu führte, dass nur unter großen physischen Anstrengun-

Bezeichnung	Hersteller	Zusatzgeräte/Steu-	Bemerkungen
		erelektronik	
Ionen-Getter-	Physical Electro-	Digitel MPC	keine
Pumpe (IGP)	nics		
Röntgenphoto-	Leybold-	HV Amplifier Bipo-	keine
elektronenspek-	Heraeus	lar 865977; Multiplier	
troskop (XPS)		Supply 865976; Elec-	
		tron Energy Analyzer	
		Power Supply 865905;	
		Emission Regulation	
		X-Ray Source 865920;	
		High Voltage Supply	
		865925; Wasserwäch-	
	_	ter (Specs) CCX 50	
Rastertunnel-	Omicron	VT SPM Power Sup-	keine
mikroskop		ply	
(STM) VT SPM			
Netzteil Proben-	BesTec	PID-Regler Euro-	Nutzung für
heizung		therm 2408	Thermolyse
			Precursor und
~			TDS
Sputtergun	OmniVac	PS IQ12 Elektronik	keine
Quadrupol Mas-	Pfeiffer	Netzgerät	Nutzung zur
senspektrometer			Restgasanalyse
(Quad) Prisma			und TDS
200			
Low-Energy-	OCI Vacuum Mi-	LEED AES Power	keine
Electron-	croengineering	Supply	
Diffraction			

Tabelle 2.1: Auflistung der an dem Hauptrezipienten montierten Geräte zur physikalisch-chemischen Analyse.



Abbildung 2.1: Die UHV-Kammer im Überblick

gen Höhenverstellungen über mehrere Dezimeter vorgenommen werden konnten, wurde eine Akkubohrmaschine mit flexibler Welle an diesen Antrieb angeschlossen. Diese Akkubohrmaschine wurde durch die hausinterne Elektronikwerkatt auf einen Netzbetrieb umgerüstet und mit einer kabelgebundenen Fernsteuerung versehen. Am unteren Teil des Hauptrezipienten ist ein T-Stück angeflanscht, sodass bei Bedarf ein IR-Spektrometer unter der Kammer plaziert werden kann um FTIR-Messungen an der Probenoberfläche vorzunehmen.

Die zu untersuchende Probe wird fertig auf Probenhalter und Probenschlitten montiert (siehe Abbildungen 2.2 und 2.3) und über eine Transferstange vom Schleusenbereich in den Hauptrezipienten transferiert. Die elektrischen Kontaktierungen des Probenhalters werden in Tabelle 2.2 dargestellt.

Dieses Probenhalter-Probenschlitten-System ist ausführlich von Winkler [31] und Neuendorf [30] beschrieben worden. Die Probenhalteraufnahme befindet sich am unteren Ende des Kühlfingers, der am Manipulator montiert ist. Da der Kühlfinger von innen hohl ist und dessen Öffnung sich außerhalb der Kammer befindet, kann dieser mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden, was zwei Effekte



Abbildung 2.2: Probenhalter ohne Probenschlitten. Hier ist das aus Wolfram bestehende Filament zur Probenheizung erkennbar. Die Belegung der Pins der Steckerleiste wird in Tabelle 2.2 angegeben.



Abbildung 2.3: Probenhalter mit Probenschlitten und Probe. Das Filament zur Probenheizung befindet sich direkt unter dem Probenschlitten und hat einen Abstand von nur wenigen Millimetern zur Probe.

1	Probenmasse
2	Thermoelement (Alumel)
3	Filement Heizung
4	Filament Heizung
5	Thermoelement (Chromel)
6	nicht belegt

Tabelle 2.2: Belegung der Pins der Steckerleiste der Probenhalters.

bewirkt: Auf der einen Seite kann die Temperatur der Probe auf diese Weise auf ca. 120 K abgesenkt werden und auf der anderen Seite werden durch den flüssigen Stickstoff die Probenhalteraufnahme sowie sämtliche elektrischen Kontakte gegengekühlt, wenn die Probe durch Strahlungs- und Elektronenstoßheizung auf erhöhte Temperaturen gebracht wird. Die maximal erreichbare Probentemperatur durch Strahlungsheizung beträgt ca. 1000 K, durch zusätzliches Anlegen einer Hochspannung zwischen Filament und Probe von maximal 1000 V kann die Probentemperatur auf maximal 1500 K erhöht werden (vgl. Abschnitt 2.1.1). Die Temperatures message erfolgt im Temperaturbereich < 823 K mittels eines Thermoelements vom Typ K (Thermopaar: Chromel und Alumel). Bei Temperaturen > 823 K kann die Temperatur der Probe mit Hilfe eines Strahlungspyrometers erfolgen. Probenhalter und Probenschlitten sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Auf dieser Abbildung ist erkennbar, dass das Thermoelement nicht direkt auf der Probe kontaktiert wurde, sondern dass eine weisse Keramik-Ummantelung einen direkten Kontakt zwischen Proben und Thermoelement verhindert. Dies ist notwendig, da das Thermoelement Typ K Nickel enthält und dieser bei direktem Kontakt mit dem als Substrat verwendeten Silizium zu einer Legierung reagiert, die eine verlässliche Temperaturmessung unmöglich macht. Die Ummantelung hat jedoch auch zur Folge, dass die durch das Thermoelement gemessene Temperatur der Probe signifikant niedriger ist als deren tatsächliche Temperatur. Dies kann durch Vergleichsmessungen mit einem Strahlungspyrometer gezeigt werden. Die Herstellung der Keramik-Ummantelung wird im Folgenden beschrieben. Das fertig punktgeschweisste Thermolement wird in Keramikkleber Ultra Temp 516 der Firma T-E-Klebetechnik getaucht, der Kleber wird für 5 Minuten bei RT an Luft getrocknet, dann erfolgt ein erneutes Eintauchen in den Klebstoff. Anschließend trocknet man den Kleber für eine Stunde bei RT an Luft und darauf folgend für mindestens 2 Stunden im Trockenschrank bei 533 K. Nach dem Abkühlen auf RT

Temperaturbeständigkeit	2693 K
Spezifisches Gewicht	2,8 K
Wärmeleitfähigkeit	$1,113 \frac{W}{m \cdot K}$
Elektrischer Widerstand	$10^{14}\Omega - cm$ bei RT
Härte	8,5 Mohs-Skala
Durchschlagsfestigkeit	250 Volt pro mm
Wärmeausdehnungskoeffizient	$2.278 \cdot 10^{-6} \frac{m}{m \cdot K}$
Oxidationsbeständigkeit	gut

Tabelle 2.3: Technische Daten des Keramik-Klebstoffs Ultra Temp 516

ist das verkapselte Thermoelemt einsatzbereit. In Tabelle 2.3 sind die technischen Daten des verwendeten Klebstoffs dargestellt. Besonders hervorzuheben sind hier die *Wärmeleitfähigkeit* und die *Temperaturbeständigkeit*. Die Wärmeleitfähigkeit ist leider schlecht und nur geringfügig besser als die von Glas (0,75 $\frac{W}{m \cdot K}$), entspricht aber ungefähr der des SiO_2 (1,2 $\frac{W}{m \cdot K}$) bei RT. Die Temperaturbeständigkeit und die Einsetzbarkeit im UHV hingegen sind sehr gut, sodass kein alternativer Klebstoff mit besseren Wärmeleiteigenschaften gefunden werden konnte.

2.1.1 Modifikationen des Probenschlittensystems

Die mit dem ursprünglichen Probenschlitten erreichbaren Probentemperaturen waren nicht ausreichend hoch um die für die Probenreinigung gewünschte Desorption der SiO₂-Schicht zu bewirken. Daher musste eine Modifikation des Probenschlittens erfolgen. Die Intensität der Wärmestrahlung nimmt umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands zwischen Probe und Filament ab, daher wurde eine Verkleinerung dieses Abstands geplant. Da der Probenschlitten bedingt durch den Aufbau auf dem Probenhalter (Montierung auf vorgefertigten Saphir-Blöcken) nicht an das Filament angenähert werden konnte, wurde eine Ausfräsung des Probenschlittens vorgenommen. Es wurde ein Rechteck mit den Abmessungen 9,8 mm x 7,8 mm x 1,5 mm in den Probenschlitten eingefräst. Dadurch ist es möglich die Probe abgesenkt im Probenschlitten mit Tantalklemmblechen zu fixieren, sodass der Abstand Probe - Filament um 1,5 mm veringert wurde. Ursprüngliche Planungen die Probe vom Probenschlitten zusätzlich elektrisch zu isolieren wurden mangels geeignetem Material wieder verworfen.

Die Abbildungen 2.4 und 2.5 zeigen den modifizierten Probenschlitten von oben.



Abbildung 2.4: Probenschlitten mit Probe und Thermoelement.



Abbildung 2.5: Probenschlitten mit Probe und Thermoelement. Die Probe (Stück eines Silizium-Wafers) wird von oben in die ausgefräste Versenkung eingelassen, die Fixierung erfolgt über ein Tantal-Klemmblech und das Thermoelement.

Das Thermoelement wird mit einer gebogenen Tantal-Klemme auf die Probenoberfläche gedrückt, es ist mit einer temperaturbeständigen Ummantelung aus Keramik versehen. Die ursprünglich für die Fixierung der Tantalbleche verwendeten M1-Schauben aus Edelstahl mussten durch Schrauben aus Tantal ersetzt werden, da die hohen notwendigen Temperaturen den Schmelzpunkt von Edelstahl erreichen. Die Tantalschrauben (M1 und M1,2) wurden in den mechanischen Werkstätten der Universität Oldenburg angefertigt. Tantal hat einen wesentlich höheren Schmelzpunkt von 3290 K, ist aber im Gegensatz zu Edelstahl ein sehr weiches Material, weswegen die Tantalschrauben nur mit einem sehr geringen Drehmoment angezogen werden dürfen, um sie nicht zu zerstören.

2.2 Proben-Transfersystem

Bei dem Proben-Transfer-System handelt es sich um eine Transferstange der Firma Den-Tech, die in einer geraden Transferlinie vom Hauptrezipienten über den STM-Rezipienten und die Schleuse bis zur Parkstation gefahren werden kann. Der Antrieb erfolgt dabei über eine Zahnstange, die über ein Zahnrad vor und zurück bewegt werden kann. Außerdem ist eine Rotation der Transferstange um 360° möglich. Am Kopf der Transferstange ist der Probengreifer befestigt, siehe Abbildungen 2.6 und 2.7. Besonderheit dieses Mechanismus ist die sog. "Kugelschreiberfunktion", die durch Ausübung einer Kraft auf den Probengreifer längs der Transferstange (erster "Druck") den Probengreifer verriegelt und die Probe festhält. Wird wieder eine Kraft längs der Transferstange auf den Probengreifer oder die darin befindliche Probe ausgeübt (zweiter "Druck") öffnet sich die Verriegelung und gibt die Probe frei. Da wie bei einem Kugelschreiber die Entriegelung über eine Druckfeder ausgelöst bzw. unterstützt wird, führt beim Probengreifer eine Entriegelung unweigerlich zum "Freigeben" der Probe, sodass diese im ungünstigsten Fall auf den Boden der UHV-Kammer stürzen kann. Entsprechend darf eine Entriegelung nur erfolgen, wenn der Probenhalter sich entweder im Kühlfinger des Hauptrezipienten, in der Probenhalteraufnahme des Transportkoffers oder in der Parkstation (siehe 1.1.1.1.1) befindet. Der Probengreifer-Mechanismus erzeugt durch Abrieb immer wieder Metalstaub, der zum Verklemmen des Mechanismus führen kann. Ein Öffnen und Schließen des Mechanismus durch die Druckfeder nach einfacher Kraftausübung auf den Probengreifer längs der Transferstange ist



Abbildung 2.6: Darstellung des Probengreifers mit Kugelschreiber-Federmechanismus am Ende der Transferstange.

dann nicht mehr möglich, sodass schlimmstenfalls Teile der Kammer belüftet und die Greifmechanismen von Hand geöffnet werden müssen.

2.3 Schleuse

Zwischen Parkstation und STM-Rezipienten befindet sich die Schleuse der Kammer um Proben fertig montiert auf Probenschlitten und Probenhalter ins UHV einschleusen zu können. Dazu wird ein Probentransportkoffer verwendet (siehe Abbildung 2.8), der in den universitätseigenen Werkstätten konstruiert und gefertigt wurde und es ermöglicht, Proben entweder unter Schutzgas oder bei einem Minimaldruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar zu transportieren. Die äußeren Abmessungen des Transportkoffers wurden so konstruiert, dass der Koffer in eine vorhandene Glovebox eingeschleust werden kann, um nach einer Probenpräparation unter Schutzgas eine Probe ohne Kontakt mit Luft direkt in die UHV-Kammer einschleusen zu können. Die Schleuse wird über ein Ventil mit flüssigem Stickstoff belüftet und ist zusätzlich an eine Druckgasflasche mit Stickstoff (Qualität 5.0) angeschlossen, sodass bei geöffneter Schleuse durch einen leichten Stickstoff-Gegenstrom der Eintrag von Luft bzw. Luftfeuchtigkeit minimiert wird. Um bei geschlossener Schleuse einen für die Fenster der Schleuse schädlichen Überdruck zu vermeiden, wurde der Druckminderer der Druckgasflasche parallel zu einem Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff angeschlossen, sodass ein Überdruck durch den flüssigen



Abbildung 2.7: Probengreifer in vergrößerter Darstellung.

Stickstoff entweichen kann. Um die TMP 071P der Firma Pfeiffer der Schleuse beim Belüften nicht abschalten zu müssen, wurde eine Shutter (Firma VAT) vor die TMP eingebaut, zur Parkstation und zum STM-Rezipienten wurden ebenfalls Shutter eingesetzt. Die Evakuierung der Schleuse erfolgt in 2 Schritten: Im ersten Schritt wird über eine differentiell angeschlossene TriScroll-Vorvakuumpumpe (Pfeiffer) die Schleuse bis in einen Druckbereich von 10^{-2} mbar evakuiert. Im zweiten Schritt wird der Shutter (VAT) zur TMP langsam geöffnet, sodass die Leistungsaufnahme der TMP nicht auf Werte über 10 W steigt. Die Druckmessung in der Schleuse erfolgte zuerst über eine Kalt-Kathoden-Druckmessröhre der Firma Pfeiffer und wurde später durch eine FullRangeGauge, ebenfalls von der Firma Pfeiffer, ersetzt. Sowohl Probentransportkoffer als auch der Schleusedeckel werden über einen O-Ring aus VitonTM (Stärke: 5 mm) gegen Atmosphärendruck abgedichtet. In Kombination mit der TMP wird dadurch nur ein Basisdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Schleuse erreicht.

Der Schleusenbereich der UHV-Kammer soll außerdem als zum Dosieren genutzt werden, um dort die auf dem Probenhalter montierte Probe mit Flüssigkeiten bzw. Lösungen zu benetzen (siehe Abschnitt 4.2.3). Dazu soll ein Ultra-Kurzzeitventil genutzt werden, das über einen Elektromagnetverschluss für 1 ms bis 10 ms



Abbildung 2.8: Die Abbildung zeigt den Probentransportkoffer

geöffnet werden kann, um durch ein 100 μ m Pinhole eine Flüssigkeit bzw. Lösung in die Schleuse einzuspritzen. Die Probe wird dabei direkt unter dem Pinhole platziert, sodass die Lösung direkt auf die Probe trifft und diese gleichmäßig benetzt. Schematisch ist dieser Aufbau in Abbildung 2.9 dargestellt[32].

Die Probe wird während des Dosiervorgangs durch das an der Transferstange befestigte Probengreifersystem gehalten, daher muss der Shutter zwischen Parkstation und Schleuse geöffnet sein. Da die TMP der Parkstation im Gegensatz zur TMP der Schleuse nicht mit einem Shutter gegen die Parkstation abgetrennt werden kann, wird die Schleuse während des Dosiervorgangs mindestens über die TMP der Parkstation gepumpt werden. Es bleibt zu überlegen, ob der Shutter zur TMP der Schleuse beim Dosing geöffnet werden soll oder geschlossen bleibt. Ein geöffneter Shutter würde zu einer verbesserten Pumpwirkung führen, sodass das verwendetete Lösungsmittel schneller abgepumpt wird und der Basisdruck rascher wieder eingestellt werden kann. Gleichzeigt birgt ein geöffneter Shutter das Risiko einer Beschädigung der TMP, die direkt in einer Linie mit der Liquid-Dosing-Unit (LDU) und der Probe montiert ist. Beim Dosieren entstehende kleinste



Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Liquid-Dosing-Unit in Anordnung mit dem Probenhalter und der Probe [32]

Precursor-Kristalle könnten auf die sich mit 1500 Hz drehenden Rotorblätter fallen und durch den bei diesen Geschwindigkeiten entstehenden hohen Impuls zu Schäden am Lager oder am Rotor führen. Es ist bekannt, das ähnliche Schäden an Satelliten durch Mikrometeoriten hervorgerufen werden, die mit ähnlich hoher Geschwindigkeit und ebenfalls sehr kleiner Masse die Außenhülle eines Satelliten durchschlagen können.

Wie in Abbildung 2.9 außerdem andeutungsweise dargestellt ist, wird durch das Pinhole eine Auffächerung des "Flüssigkeitsstrahls" erzeugt. Betrachtet man den Flüssigkeitsstrahl als einen auf der Probenoberfläche stehenden Kegel, hat dessen Grundfläche eine Kreisform, für die gilt:

$$A = \pi \cdot r^2 \tag{2.1}$$

Nach dem Strahlensatz von Thales von Milet gilt, dass sich der Radius der Kreisfläche verdoppelt, wenn sich der Abstand der Probe zum Pinhole auch verdoppelt. Nach Gleichung 2.1 bedeutet das eine Vergrößerung der Fläche um den



Abbildung 2.10: Liquid Dosing Unit mit z-Shift im Querschnitt[32]

Faktor vier. Betrachtet man nun gleiche Zeitintervalle, bedeutet eine Verdopplung des Probenabstands zum Pinhole, dass die "Teilchendichte" des Flüssigkeitsstrahls auf der Probenoberfläche nur noch ein Viertel beträgt. Um diesen Umstand auszunutzen und die auf die Probenoberfläche aufgebrachte Precursormenge auf diese Art steuern zu können, wurde das Ultra-Kurzzeitventil in ein UHV-Gehäuse mit z-Shift eingebaut. Über eine drehbare Gewindestange kann somit die Höhe des Pinholes über der Probe zwischen 1 cm und 10 cm exakt justiert werden. Der Querschnitt des Gehäuses in Abbildung 2.10 zeigt auch die Mechanik zur Höhenverstellung.

Die LDU wird anstelle des Deckels oder des Probentransportkoffers auf die Schleuse aufgesetzt und ebenfalls über einen O-Ring aus VitonTM gegen Atmosphäre gedichtet.

2.4 Parkstation

Die Parkstation wird ebenfalls über eine TMP 071P (Pfeiffer) gepumpt und diese ist parallel zur TMP der Schleuse mit der TriScroll-Vorpumpe verbunden. Die Druckmessung in der Parkstation erfolgt über eine Kalt-Kathoden-Messröhre (Pfeiffer), der Basisdruck der Parkstation liegt im Bereich von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Um auf dem Probenhalter montierte Proben in der Parkstation lagern zu können, verfügt die Parkstation über einen Probenfahrstuhl mit früher sechs und aktuell drei Probeneinschüben. Da die Höhe der Aufbauten auf dem Probenhalter zwischen den einzelnen Probeneinschüben einen gewissen Mindestabstand erfordert, musste jeder zweite Probeneinschub entfernt werden um diese Mindesthöhe zu gewährleisten. Da außerdem eine konstruktionsbedingte innere Torsion des Probenfahrstuhls auftrat, die das Einschieben des Probenhalter verhinderte, musste die Parkstation neu justiert und mit neuen Gewindestangen (d=5 mm) versehen werden. Um zukünftig eine zuverlässige Funktion zu gewährleisten, ist die zusätzliche Verwendung eines x-Shifts geplant, um den Probenfahrstuhl auf den Orthogonalen in z- und x-Richtung zur Transferlinie bewegen zu können. Die Transferstange ist direkt an der Parkstation montiert und wird über diese Verbindung über die TMP der Parkstation gepumpt, eine differentielle Pumpung am Ende der Transferstange ist nicht vorgesehen.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen der verwendeten Analyse-Methoden in kompakter Form dargestellt werden. Hinreichend bekannte Techniken und Methoden und solche, die für diese Arbeit nur am Rande eine Rolle spielten, werden auf das Wesentliche zusammengefasst präsentiert. Andere Methoden, die für diese Arbeit essenziell sind und in deren Rahmen entwickelt oder verfeinert und für die hier auftretenden Bedürfnisse angepasst wurden, werden ausführlicher dargestellt.

3.1 Scanning-Tunneling-Microscope - STM

3.1.1 Einleitung

Das STM (Scanning Tunneling Microscope, deutsch: Rastertunnelmikroskop) ist mit Ausnahme des Rasterelektronenmikroskops der Vorfahre aller Rastersondenmikroskope (Englisch: SPM - Scanning Probe Microscopy). Die für diese Technik benötigten theoretischen Grundlagen sind seit den Anfängen des 20. Jahrhunderts durch Heisenberg und Schrödinger bekannt, dennoch brauchte es bis ins Jahr 1981, bis der Deutsche G. Binning und der Schweizer H. Rohrer mit ihren Kollegen im IBM-Laboratorium in der Schweiz den Versuch unternahmen, unter Anwendung des Tunneleffekts mit einer feinen Nadel die atomare Struktur einer Oberfläche darzustellen. Schon in den 1960er Jahren haben Young et al. [33] den sog. "*Topografiner"* entwickelt, der grob betrachtet dem von Binning und Rohrer entwickelten STM sehr ähnlich ist. Allerdings haben Young et al. sich nicht des Tunneleffekts bedient um die Struktur der Oberfläche zu bestimmen, sondern sie konnten über die Fowler-Nordheim-Beziehung und die Laplace-Gleichung (siehe Anhang) die Stärke eine elektrischen Feldes zwischen einer Oberfläche und einer Wolfram-Spitze bestimmen. Mit Hilfe von X-Y-Piezo-Elementen war es ihnen möglich die Oberfläche mit einer Spitze im Abstand von einigen 100 nm abzurastern und ein dritter Z-Piezo führte die Spitze so über die Probe, dass mit Hilfe des elektrischen Feldes der Abstand Spitze-Oberfläche konstant gehalten wurde. Es wurde kein Tunnelstrom benutzt, dazu war die Entfernung Spitze-Oberfläche viel zu groß, aber dennoch konnte mit einem dem STM sehr ähnlichen Versuchsaufbau eine topographische Karte der Oberfläche erstellt werden. Die horizontale Auflösung lag damals bei ca. 200 nm und die vertikale Auflösung zwischen 2 bis 3 nm.

Obwohl durch die Versuche von Young et al. die Schwierigkeiten und Hindernisse für eine atomare Auflösung von Oberflächen (elektronisches Rauschen, mechanische Schwingungen etc.) bekannt waren und auch Anfang der 1980er Jahre noch unlösbar schienen, wagten Binning und Rohrer das Experiment und konnten 1982 die ersten mit dem STM aufgenommenen Bilder präsentieren. Seither wurde die Entwicklung des STM permanent fortgesetzt und gab den Anschub für die Entwicklung weiterer Rastermikroskopietechniken (AFM, SNOM etc.). Je nach Beschaffenheit der Probe kann das STM an Luft oder in einer UHV-Kammer betrieben werden. Im UHV sind auch Tieftemperaturmessungen bei einer Probentemperatur nahe 0 K möglich. Bei der Interpretation der Bilder muss allerdings beachtet werden, dass es sich nicht um eine topografische Darstellung der Oberfläche handelt, sondern dass das STM eine Messung der *Elektronendichteverteilung* auf der Oberfläche durchführt und in manchen Fällen vermeindliche topografische Senken auf dem STM-Bild in Wirklichkeit Erhöhungen durch z.B. Fremdatome mit geringer Elektronendichte sein können.

3.1.2 Theoretische Grundlagen

Im Gegensatz zur klassischen Mechanik kann ein Teilchen mit bestimmter Energie, dass gegen eine Potenzialbarriere läuft, die eine höhere Energie als das Teilchen
hat, diese trotzdem überwinden. Dieses passiert allerdings nicht mit Bestimmtheit bei jedem Versuch, sondern es gibt eine von null verschiedene Wahrscheinlichkeit, das Teilchen auf der anderen Seite der Barriere anzutreffen. Da das Teilchen aufgrund fehlender Energie die Barriere aber nicht *über*winden kann, spricht man von einem *Tunnel*, durch den das Teilchen durch die Barriere gelangt. Dieser Tunneleffekt bildet die Grundlage des STM.

Mathematisch hat Erwin Schrödinger 1926 durch seine postulierte Schrödinger-Gleichung die notwendigen Grundlagen geschaffen und den Tunneleffekt theoretisch voraus gesagt. Die Lösungen seiner Differentialgleichung können als Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens angesehen werden und zeigen, dass diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf beiden Seiten der o.g. Barriere nicht null ist. Ein Analogon aus der Alltagserfahrung oder der klassischen Mechanik hierzu existiert nicht, daher ist der Effekt mit diesen Möglichkeiten nicht zu erklären. Nachfolgend soll kurz erläutert werden, wie aus Schrödingers Gleichung der Tunneleffekt folgt. Die allgemeine, zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen (Wellenpaket) im 1-dimensionalen Fall lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V_0\cdot\Psi(x) = E\cdot\Psi(x)$$
(3.1)

Für das Potenzial, das das Teilchen (Wellenpaket) spürt soll gelten:

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{für } x \in D := [-a, a] \\ 0, & \text{für } x \notin D \end{cases}$$

Dieses Potenzial ist in Abbildung 3.1 grafisch dargestellt. Das betrachtete Teilchen soll mit der Energie E (für die gilt: $0 < E < V_0$) von links nach rechts laufen. Um die Schrödinger-Gleichung des Teilchens zu lösen wählt man für die Bereiche I und III den allgemeinen Lösungsansatz

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \tag{3.2}$$

mit

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 k^2}} \tag{3.3}$$

als Wellenvektor. Für den Bereich I gilt, dass der von links nach rechts laufende



Abbildung 3.1: Ein Teilchen (Wellenpaket) läuft von rechts nach links gegen eine Potenzialbarriere. Die Wellenfuntion ist auf beiden Seiten der Barriere von null verschieden.

Teil des Wellenpakets den Koeffizienten A=1 hat und der von rechts nach links laufende Teil (wurde an der Barriere reflektiert) hat den Koeffizienten B=R. Es gilt also:

$$\Psi_I(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx} \tag{3.4}$$

Für den Bereich III ist die Lösung ähnlich, jedoch gibt es keinen von rechts nach links laufenden Teil des Wellenpakets, sodass sich die Lösung auf

$$\Psi_{III}(x) = Te^{ikx} \tag{3.5}$$

reduziert. Im Bereich II ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\Psi_{II}(x) = Ce^{kx} + De^{-kx} \tag{3.6}$$

und für den hier reellen Wellenvektor k gilt:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 k^2} (V_0 - E)}$$
(3.7)

Aus den Lösungen kann nun leicht gezeigt werden, dass der Koeffizient T (oft als *Transmissionskoeffizient* bezeichnet) $\neq 0$ ist. Außerdem sind auch R und C $\neq 0$, sodass man für das Wellenpaket folgende Aussagen treffen kann:

- 1. Das Wellenpaket läuft von links nach recht auf die Barriere zu (Bereich I).
- 2. An der Barriere wird ein Teil des Wellenpakets reflektiert, ein anderer Teil läuft innerhalb der Barriere weiter von links nach rechts (Bereich II).
- 3. Im Bereich III läuft ein Teil des Wellenpakets weiter von links nach rechts, obwohl die Energie des Teilchens geringer als die der Barriere ist.

Das Teilchen kann auf der anderen Seite der Barriere beobachtet werden, obwohl es im klassischen Sinn nicht genug Energie hat die Barriere zu überwinden; es kann die Barriere nur durchtunneln. Für weiterführende mathematische Darstellungen der verschiedenen Modelle sei hier auf [34] verwiesen. Das wohl skurrilste Ergebnis der Schrödinger-Gleichung ist, dass ein Mensch neben einer massiven Wand aus Stein oder Beton eine von null verschiedene Aufenhaltswahrscheinlichkeit auf der anderen Seite der Wand hat. Mit anderen Worten: Läuft ein Mensch gegen eine massive Wand, so besteht eine verschwindend geringe Chance auf der anderen Seite der Wand wieder heraus zu kommen ohne diese zu zerstören. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit hierfür so klein, dass es sicher in einer Million Jahre Menschheitsgeschichte noch nie beobachtet werden konnte und somit für unseren Alltag nicht relavant ist. Auf der anderen Seite spielt der Tunneleffekt für das Leben auf der Erde eine essentielle Rolle: Nur durch den Tunneleffekt ist es möglich, dass unsere Sonne Kernfusion betreibt und mit der dabei frei werdenden Energie das Leben auf der Erde ermöglicht.

3.1.3 Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden

In dieser Arbeit wurde ein STM der Firma *Omicron* vom Typ VT STM verwendet. Besonderheit dieses STM ist die Möglichkeit die Probentemperatur zu variieren. Über eine im STM eingebaute Widerstandsheizung kann die zu untersuchende Probe auf eine Temperatur von ca. 670 K geheizt werden. Durch ein Reservoir, das mit flüssigem Stickstoff befüllt werden kann, ist es außerdem möglich die Probe stark abzukühlen. Theoretisch sind Temperaturen von ca. 123 K möglich, praktisch wurden aber nur Temperaturen von ca. 200 K erreicht.

Das Prinzip eines STM beruht darauf, eine sehr feine Spitze in einer Entfernung im Bereich von ca. 1 nm über eine Oberfläche zu rastern. Die Spitze besteht meist aus *Wolfram* oder *Platin-Iridium* und wird entweder elektrochemisch geätzt oder gerissen, um an der Spitze einen Durchmesser von nur wenigen Atomen zu erreichen. Das Rastern der Spitze über die Oberfläche erfolgt mit Hilfe von Piezoelementen, die es ermöglichen die Spitze in X- und Y-Richtung im Subnanometerbereich zu bewegen. Ein weiterer Piezo ist für die Bewegung der Spitze in Z-Richtung zuständig und bewegt diese entsprechend der Probenoberfläche. Dabei gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Arbeitsmodi des STM:

• Der CC-Modus sorgt dafür, dass der zwischen Spitze und Probe gemessene Tunnelstrom stets konstant gehalten wird. Hierzu wird der Abstand zwischen der Probe und der Spitze über den Z-Piezo während des Rasterns entsprechend verändert. Je nachdem, in welche Richtung und wie weit der Z-Piezo die Spitze bewegen muss, erfolgt eine farblich codierte Darstellung dieser Bewegung durch eine Software. Dieser Modus eignet sich sehr gut zum Scannen von eher rauen Oberflächen, denn er vermeidet einen Zusammstoß zwischen Probe und Spitze. Allerdings ist die Scangeschwindigkeit in diesem Modus recht langsam.

• Der CH-Modus bewirkt, dass die Spitze in konstanter Höhe über die Probe geführt wird und dabei wird der sich ändernde Tunnelstrom gemessen und ebenfalls farblich codiert über eine Software dargestellt. Vorteil dieses Modus' ist die höhere Scangeschwindigkeit im Vergleich zum CC-Modus. Allerdings eignet sich der CH-Modus nur für atomar flache Proben, da bei sehr rauen Oberflächen die Spitze mit der Probe zusammenstoßen könnte, was die Spitze sofort unbrauchbar macht.

Welcher Arbeitsmodus verwendet werden soll, wird über den sog. *Feedbackloop* bestimmt, der vor oder während der Messung eingestellt wird. Ein PID-Regler ist verantwortlich für die Ansteuerung des Z-Piezos und je nach Verhältnis zwischen P-, I- und D-Anteilen erfolgt ein fließender Übergang zwischen den beiden Messmodi.

3.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS

3.2.1 Einleitung

Die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie ermöglicht eine Untersuchung der chemischen Umgebung von Atomen durch die Darstellung der elektronischen Zustände von kernnahen Elektronen. Daher wird die Methode oft auch als ESCA (= Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet. Die dafür notwendigen Zusammenhänge zwischen der Energie von Photoelektronen und der elektronischen Umgebung der an ihrer Entstehung beteiligten Atome sind schon seit den 1950er Jahren bekannt. Gut 50 Jahre zuvor (1905) hatte Einstein mit der Theorie von Lichtteilchen (auch Photonen genannt) eine Erklärung für den sog. äußeren Fotoelektrischen Effekt geliefert. Es war zwar schon seit dem Ende des 18. Jahrhunderts bekannt, dass unoxiderte, negativ aufgeladene Metalle bei Lichteinstrahlung Elektonen emittieren, aber die Tatsache, dass die Energie dieser Elektronen abhängig von der Frequenz und nicht von der Intensität des eingestrahlten Lichts ist, stand im Widerspruch zur klassischen Physik. Dort ist die Amplitude einer Welle ein Maß für deren Energie, nicht die Frequenz. Durch die Einführung von Photonen konnte dieser Widerspruch aufgelöst werden und der äußere fotoelektrische Effekt gilt seither als ein Schlüsselexperiment für die Entstehung der Quantentheorie. Einstein wurde für seine mutige Hypothese 1921 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

3.2.2 Theoretische Grundlagen

Wie schon beim Fotoeffekt beschrieben, werden durch Lichteinfall Elektronen aus Metalloberflächen (z.B. Zink) emittiert. Dies gilt nicht nur für sichtbares Licht sondern allgemein für elektromagnetische Wellen ab einem bestimmenten Energiebereich. Während elektromagnetische Wellen im Bereich des sichtbaren und des UV-Lichts eher Valenzelelektronen aus den äußeren Bereichen der Atome herauslösen, können die energiereicheren Röntgen- und Gamma-Strahlen auch Elektonen aus dem Rumpf in der Nähe des Kerns entfernen. Wird hierzu eine monochromatische Röntgen-Strahlung bekannter Wellenlänge bzw. Energie verwendet, so können aus der gemessenen Energie der Photoelektronen Rückschlüsse auf die elektronische Umgebung der emittierten Elekronen gemacht werden. In erster Näherung gilt für die Energie der Photoelektronen

$$E'_{kin} = h \cdot \nu - E_b(k) - W'_A \tag{3.8}$$

mit

 W_A = Austrittsarbeit, die aufgebracht werden muss um das Elektron vom Fermin-Niveau auf das Vakuumniveau zu bringen und

 $E_b(k) =$ Bindungsernergie des Elektrons im k-ten Bindungszustand im Bezug zum Fermi-Niveau.

Wird das Photoelektron in einem Analysator detektiert, der mit der Probe auf gleichem Potenzial liegt ("Erdung"), muss die Gleichung 3.8 durch einen Term korrigiert werden, der die Austrittsarbeit des Analysators berücksichtigt, da das Elektron die Potenzialdifferenz $W'_A - W_A(Analysator) = W_A$ durchläuft. Entsprechend gilt dann:

$$E'_{kin} = h \cdot \nu - E_b(k) - W_A \tag{3.9}$$

Die Gleichung 3.9 suggeriert eine absolut diskrete Energie des Photoelektrons. In der experimentellen Wirklichkeit werden jedoch immer mehr oder weniger breit verschmierte Bindungsenergien gemessen, die nicht einer diskreten Linie entsprechen. Die theoretischen Überlegungen gehen vom Koopman-Theorem aus, nach dem der elektronische Zustand des Atoms vor und nach der Emission des Photoelektrons unverändert gleich ist. Allerdings entspricht dies nicht der Realität, da sich das Atom nach der Emission durch das veränderte elektrische Feld in einem angeregten Zustand befindet. Die bei der Relaxation in den Grundzustand frei werdende Energie kann teilweise auf das Photoelektron übertragen werden. Dies führt zu einer leichten Verschiebung der gemessenen Bindungsenergie bzw. in der Summe zu einer Verbreiterung des Peaks. Diese Effekte werden auch als final-state-Effekte bezeichnet. Bei den Relaxationseffekten wird noch zwischen Intra- und Interatomaren Effekten unterschieden. Bei beiden erfolgt eine teilweise Übertragung der frei werdenden Energie auf das Photoelektron, siehe hierzu auch [35] und [36]. Zusätzlich zu den final-state-Effekten existieren auch die sog. initial-state-Effekte, die vor der Anregung durch die Röntgenstrahlen durch Hybridisierungseffekte, Substrat-Adsorbat-Wechselwirkungen, chemische Verschiebung etc. ebenfalls eine Verschiebung der gemessenen Bindungsenergie verursachen.

Die XPS-Daten können außerdem dazu herangezogen werden, um Aussagen über die Schichtdicke dünner Filme auf Oberflächen zu erhalten und können darüber hinaus zerstörungsfrei ein Tiefenprofil eines Mehrschichtensystems auf einem Substrat liefern. Dies wird sehr detailiert in [37] beschrieben. Hier sollen nur die Grundlagen kurz beschrieben werden:

Ein aus dem Substrat ausgelöstes Photoelektron muss den Film mit der Schichtdicke d durchqueren, beovor es in den Analysator gelangen kann. Dieser Weg ist minimal, wenn die Oberflächennormale zum Analysator zeigt ($\Theta = 0$). Wird ein anderer Winkel Θ zwischen Analysator und Oberflächennormalen eingestellt, muss das Photoelektron den längeren Weg d' zurücklegen, bevor es die Probe Richtung Analysator verlassen kann. Da die mittlere freie Weglänge λ der Elektronen in Festkörpern nur wenige Nanometer beträgt, kann der Grad der Abschwächung eines bestimmten Signals des Substrats als ein Maß für die Schichtdicke des Films angesehen werden. Es gilt der Zusammenhang:

$$d' = \frac{d}{\cos\Theta} \tag{3.10}$$

Die Intensitäten bestimmter Signale des Substrats lassen sich unter anderem in Abhängigkeit des Winkels Θ darstellen. Das Verhältnis zweier Intensitäten eines Signals gemessen bei unterschiedlichen Winkeln berechnet sich nach:

$$\frac{I_S(\Theta)}{I_S(0)} = \frac{e^{\frac{-d}{\cos\Theta\cdot\lambda_F}} \cdot \cos(\Theta)}{e^{\frac{-d}{\lambda_F}}}$$
(3.11)

mit

d = Schichtdicke des Filmm $\lambda_F =$ Mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Film $I_S =$ Intensität des Signals des Substrats

Aus dem Verhältnis dieser Intensitäten kann durch Umformen die Schichtdicke des Films direkt berechnet werden:

$$d = ln\left(\frac{I_S(\Theta)}{I_S(0) \cdot \cos(\Theta)}\right) \cdot \frac{1}{\frac{1}{\lambda_F} - \frac{1}{(\cos(\Theta) \cdot \lambda_F)}}$$
(3.12)

Die mittlere freie Weglänge für Elektronen in Nanometern kann nach Seah und Dench[38] über eine empirisch gefundene Näherung beschrieben werden. Für Elemente gilt:

$$\lambda(E) = 538 \frac{a}{E^2} + 0,41 \cdot a^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}}$$
(3.13)

 mit

 $a = \left(\frac{M}{1000\rho N_A}\right)^{\frac{1}{3}}$ M = Molekulargewicht $\rho = \text{Dichte}$ $N_A = \text{Avogadro-Konstante}$ Für anorganische Verbindungen wurde die folgende Beziehung gefunden:

$$\lambda(E) = 2170 \frac{a}{E^2} + 0,72 \cdot a^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}}$$
(3.14)

mit $a = \left(\frac{M}{1000\rho N_A}\right)^{\frac{1}{3}}$ M = Molekulargewicht $\rho = \text{Dichte}$ $N_A = \text{Avogadro-Konstante}$

Über die oben geannten Formeln können Schichtdicken dünner Filme auf einem Substrat über XPS in guter Näherung abgeschätzt werden.

Alternativ zum Verhältnis zweier Intensitäten kann für eine Schichtdickenbestimmung auch der Winkel herausgefunden werden, unter dem der Analysator keine Photoelektronen der entsprechenden Energie mehr detektiert bzw. das Signal vom Rauschen nicht mehr zu unterscheiden ist. Nimmt man die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in dem entsprechenden Material zur Hilfe, kann die Schichtdicke wie folgt berechnet werden:

$$d = \cos\Theta \cdot \lambda_F \cdot f \tag{3.15}$$

mit

f = Materialspezifischer Faktor

3.2.3 Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden

An der hier verwendeten UHV-Kammer sind sowohl eine Röntgenquelle als auch ein Analysator für die emittierten Photoelektronen montiert. Die Röntgenquelle erzeugt in erster Linie K α -Strahlung wahlweise von Magnesium oder Aluminium. Da kein Monochromator verwendet wird, ist auch ein geringer Anteil der jeweiligen K β -Strahlung sowie verschiedene andere Wellenlängen vorhanden. Die ebenfalls in der Röntgenquelle entstehende kontinuierliche Bremsstrahlung wird durch ein Al-Fenster vor der Röntgenquelle herausgefildert und gelangt nicht auf die Probe. Die Probe wird mit der gewählten Röntgenstrahlung angeregt und die Energien der emittierten Photoelektronen werden dazu verwendet Aussagen über die elektronische (chemische) Umgebung der verschiedenen Elemente auf der Probe zu machen. Dazu werden Lage, Breite, Fläche und Verschiebung ausgewählter Peaks untersucht und ausgewertet. Außerdem werden winkelabhängige Messungen durchgeführt um die Dicke von auf der Probe abgeschiedenen Filmen zu bestimmen.

3.3 Thermische Desorptions-Spektroskopie

3.3.1 Einleitung

Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) untersucht die Haftung und Bedeckung von Probenoberflächen mit Adsorbaten im UHV. Die eigentliche Messung wird von einem Quadrupol-Massenspektrometer vorgenommen. Erst durch die Kombination dieser Daten mit den Temperaturwerten einer linearen Heizrampe zum Heizen der Probe entsteht die TDS. Die Partialdrücke ausgewählter Atome, Moleküle, Molekülfragmente oder Ionen im Restgas werden in Abhängigkeit von der Probentemperatur gemessen. Aus diesen Informationen lassen sich Rückschlüsse auf Bedeckungsgrad, Aktivierungsenergie der Desorption einzelner Bindungszustände, Ordnung der Desorption und die Anzahl der Adsorptionszustände ziehen. Um einen Zusammenhang zwischen den genannten Größen und den Partialdrücken herzustellen, ist eine lineare Heizrampe und eine entsprechend hohe Pumpleistung erforderlich.

3.3.2 Theoretische Grundlagen

Geht man von einer linearen Heizrampe dT/dt = konst. aus, kann man die Desorption der Teilchen von der Oberfläche über die Beziehung

$$\frac{dN}{dt} = \frac{V}{Ak_BT_q} \cdot \frac{dp}{dt} + \frac{P}{V} \cdot P \tag{3.16}$$

 mit

N = Anzahl der adsorbierten Teilchen

P = Partialdruckzunahme der desorbierenden Teilchen

 T_q = Temperatur der Gasphase

V = Volumen der Kammer

S = Effektive Pumpleistung

A = Oberfläche des Substrats

 $k_B = \text{Boltzmann-Konstante}$

beschreiben. Der Bedeckungsgrad Θ ist definiert als das Verhältnis von adsorbierten Teilchen zu zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätzen an der Oberfläche:

$$\Theta = \frac{N}{N_{ads}} \tag{3.17}$$

Trägt man, wie oben beschrieben, die Partialdrücke der einzelnen Spezies jeweils über der Temperatur auf, so erhält man Kurven, bei denen die Fläche unter der Kurve ein Maß für die Anzahl der Teilchen der jeweiligen Spezies darstellt. Unter der Voraussetzung, dass die Heizrate nicht zu hoch ist und die Pumpleistung ausreichend, vereinfacht sich Gleichung 3.16, da der Term dp/dt gegen null geht. Entsprechend gilt dann eine direkte Proportionalität der Desorptionsrate zu den entsprechenden Partialdruckänderungen. Diese Desorptionsrate lässt sich über die sog. *Polanyi-Wigner-Gleichung* auch wie folgt ausdrücken:

$$D = -\frac{dN}{dt} = \nu N^{\chi} \cdot e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}}$$
(3.18)

 mit

 χ = Reaktionsordnung ν = Präexponentialfaktor E_{des} = Aktivierungsenergie der Desorption

Wie sich leicht erkennen lässt, handelt es sich bei Gleichung 3.18 um einen klassischen Ansatz in der Kinetik, einer Form der Arrhenius-Gleichung.

Wie schon gesagt wählt man für die TDS eine konstante Heizrampe mit dT/dt =

konst. = C. Setzt man dies in Gleichung 3.18 ein und drückt die Teilchenzahl N durch den Bedeckungsgrad aus, erhält man:

$$D = -\frac{d\Theta}{dT} = \frac{\nu}{C} \Theta^{\chi} \cdot e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}} N_{ads}^{\chi - 1}$$
(3.19)

Aus dieser Gleichung 3.19 ist leicht ersichtlich, dass z.B. eine Desorption nullter Ordnung vom Bedeckungsgrad unabhängig ist. Dies bedeutet, dass es sich bei einer Desorption aus einer Multilage um eine nullter Ordnung handelt. Eine Desorption zweiter Ordnung liegt beispielsweise vor, wenn für eine Desorption das Zusammentreffen zweier Teilchen notwendig ist. Eine Desorption erster Ordnung findet man, wenn z.B. frei bewegliche Teilchen desorbieren. Beobachtet man die Desorption von Teilchen z.B. von Rändern von zweidimensionalen Inseln, errechnet sich eine gebrochenzahlige Ordnung.

Die Desorptionsenergie E_{des} kann mit der sog. *Redhead-Beziehung* abgeschätzt werden. Für eine Kinetik erster Ordnung lautet die Gleichung:

$$\Delta E_{des}^* = RT_{max} \left(ln \frac{\nu T_{max}}{C} - 3,65 \right) \tag{3.20}$$

 mit

 $\nu=10^{13}\tfrac{1}{s}$

Weiterführende Informationen und detailliertere Grundlagen finden sich in [39], [40], [41], [42] und [43].

3.3.3 Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden

Streng betrachtet handelt es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht um TDS-Untersuchungen im eigentlichen Sinne. Vielmehr sollten mit den hier unternommenen Messungen Vergleiche zu bereits vorliegenden TGA-Messung erzielt werden. Im Detail wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte der Zersetzung des Precursors im UHV mit dem Massenspektrometer detektiert und wie bei TDS-Untersuchungen über der Probentemperatur grafisch aufgetragen. Diese Methode diente in erster Linie dazu, die Thermolyse des Precursors zu überprüfen und die Zersetzungsprodukte zu bestimmen. Außerdem können durch die Untersuchungen Aussagen über die für die Zersetzung notwendigen Temperaturen und den kinetischen Verlauf der Thermolyse gemacht werden. Da diese Methode nur für einen kurzen Zeitraum während der praktischen Versuche für diese Arbeit zur Verfügung stand, konnten nur wenige Spektren aufgenommen werden, mit denen nicht das gesamte Potenzial dieser Methode ausgenutzt werden konnte.

3.4 Low Energy Electron Diffraction - LEED

3.4.1 Einleitung

Im November 2007 erhielt der Deutsche Gerhard Ertl den Nobelpreis für Chemie für seine "Studien von chemischen Prozessen auf Festkörperoberflächen". Ertl war in 1969er Jahren einer der ersten, der in Deutschland kommerziell erhältliche LEED-Geräte für Untersuchungen auf Festkörperoberflächen verwendetete und damit die Oberflächenchemie in Deutschland begründete[44]. Diese Methode und seine daraus resultierenden Forschungsergebnisse haben einen großen Anteil an der späteren Zuerkennung des Nobelpreises, der unterstreicht, welches Potenzial in der Beugung niederenergetischer Elektronen (Eng.: Low Energie Electron Diffraction) zu finden ist.

Um etwas über die atomare Struktur einer Oberfläche zu erfahren ist die Verwendung von optischen Mikroskopen oder Linsensystemen allgemein ungeeignet, weil die Wellenlänge des sichtbaren Lichts (ca. 350 nm bis 700 nm) die Größe von Atomen oder deren Abstände um mehr als das Hundertfache übersteigt. Es ist also naheliegend sich kleinerer Wellenlängen zu bedienen. Da jedem Teilchen auch eine Welleneigenschaft zugeordnet werden kann und die Wellenlänge sich umgekehrt proportional zur Masse des Teilchens verhält, kann man sich der relativ "leichten" Elektronen bedienen und deren Wellencharakter für die Untersuchung von Oberflächenstrukturen auf atomarer Ebene verwenden. Allerdings erhält man keine Abbildung in den Realraum, sondern muss, um z.B. etwas über die Abstände der Atome auf der Oberfläche zu erfahren, vom reziproken Raum in den realen Raum zurück rechnen.

3.4.2 Theoretische Grundlagen

Die elastisch gestreuten Elektronen mit niedriger kinetischer Ernergie haben nach de Broglie eine Wellenlänge im Bereich der atomaren Abstände und können so durch Atome reflektiert werden. Verfügt die mit den Elektronen beschossene Oberfläche über eine geordnete Oberflächenstruktur über große Bereiche der Probe, so überlagern sich die als Wellenpaket zu betrachtenden reflektierten Elektronen und es entsteht je nach Gangunterschied konstruktive und destruktive Interferenz. Die Energie der Elektronen (und damit die Wellenlänge) ist abhängig von der Beschleunigungsspannung, welche im Bereich von 50 V bis 400 V liegt. Die Energie dieser Elektronen ist damit nicht ausreichend um tief in die Probe einzudringen, die Reflexion der Elektronen erfolgt ab der obersten Atomlage, daher handelt es sich um eine fast ausschließlich oberflächensensitive Methode.

Für eine konstruktive Interferenz müssen sich, nimmt man das Wellenmodell zur Hilfe, zwei "Wellenberge" (Wellenmaxima) überlagern. Die hierfür notwendige Bedingung heißt *Laue-Bedingung* und besagt, dass der Gangunterschied zwischen zwei Wellen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen muss. Mathematisch ausgedrückt für den hier betrachteten zweidimensionalen Fall:

$$\vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi h \tag{3.21}$$

$$\vec{a}_2 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi k \tag{3.22}$$

 mit

 $a_1, a_2 =$ Basisvektoren des realen Oberflächengitters h, k = Millersche Indizes $\Delta k = \vec{k} - \vec{k_0} =$ Streuvektor, mit $\vec{k} =$ Wellenvektor der einfallenden Welle und $\vec{k_0}$ = Wellenvektor der gestreuten Welle

Die reflektierten Elektronen werden über ein System aus elektrischen Feldern ("Linsen") auf einen Fluoreszenz-Schirm fokussiert und dort wird die Interferenz in Form von mehr oder weniger scharft begrenzten Reflexen mit oder ohne Hintergrundleuchten sichtbar gemacht. Ein heller Hintergrund mit unscharfen Reflexen deutet auf Störungen der Periodizität der Oberfläche hin, während scharfe Reflexe mit dunklem Hintergrund eine perfekt geordnetet Oberfläche anzeigen. Für eine sehr detailierte Beschreibung der quantitativen Auswertung sei hier auf [45] verwiesen.

3.4.3 Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden

Diese klassische Methode zur Oberflächenanalyse wurde in erster Linie dazu eingesetzt, um zu überprüfen, ob die Oberfläche der Probe sauber und frei von einer möglichen Oxidschicht ist. Damit wurde der Erfolg der Oberflächenreinigung überprüft. Eine quantitative Auswertung der erhaltenen Bilder erfolgte nicht. Scharf abgegrenzte Reflexe mit oder ohne Satellitenpeaks und ohne hellen Hintergrund wurden als Anzeichen für eine saubere und wohlgeordnete Oberfläche gewertet. Die auf der Probe abgeschiedenen Precursorfilme sollten ebenfalls auf ihre Ordnung hin untersucht werden, lieferten aber kein brauchbares LEED-Bild, sodass diese Methode hier nicht weiter verfolgt wurde.

3.5 Rasterelektronenmikroskopie

3.5.1 Einleitung

Die Elektronenmikroskopie (REM) nahm ihre Anfänge in den 1920er Jahren, als der deutsche Physiker Hans Busch entdeckte, dass sich Elektronen analog dem sichtbaren Licht durch Magnetfelder fokussieren lassen. Schon wenige Jahre später entwickelten und bauten die deutschen Elektrotechniker Ruska und Knoll das erste Elektronenmikroskop und schon 1938 wurde von Siemens das erste serienmäßige Rasterelektronenmikroskop gebaut. Bereits damals erreichten die Geräte eine Auflösung von ca. 50 nm, was auch heute nur von sehr guten kommerziellen Geräten übertroffen wird. Wie der Name schon sagt, wird der Elektronenstrahl über die Oberfläche gerastert, ähnlich wie dies bei Röhren-Fernsehern geschieht. Da der beständige Beschuss der Probe mit Elektronen zu einer elektrischen Aufladung der Probe führen würden, muss die Probe entweder leitfähig sein oder vor der Untersuchung im REM mit einer wenige Nanometer dicken Goldschicht bedampft werden.

3.5.2 Theoretische Grundlagen

3.5.2.1 Elektronenquelle

Die heute verfügbaren Geräte arbeiten mit zwei verschiedenen Arten von Elektronenquellen. Die günstigeren Geräte verwenden ein *Filament aus LaB*₆, das ähnlich einer Haarnadel gebogen ist und durch einen Filamentstrom zum Glühen gebracht wird. Die dabei austretenden Elektronen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und über ein System aus Magnetspulen auf die Probe fokussiert. Die teureren Geräte bentutzen eine FEG (= Field Emitter Gun) als Elektronenquelle. Diese besteht aus einem sehr feinen Wolfram-Kristall, aus dem durch Anlegen einer sehr hohen Spannung Elektronen heraus tunneln. Die FE-Geräte haben den Vorteil von höheren Strahlströmen und man erhält auch bei niedrigen Beschleunigungsspannungen schon sehr scharfe und kontrastreiche Bilder der Probe.

3.5.2.2 Signalarten

Für die Bilderzeugung im REM werden hauptsächlich die zwei nachfolgend beschriebenen Signalarten verwendet. Der auf die Probe treffende Elektronenstrahl erzeugt zum Einen durch inelastische Stöße mit den Atomen der Probe die sog. *Sekundärelektronen*, deren Energie nur einige eV beträgt. Zum Anderen werden die auftreffenden Primärelektronen inelastisch zurückgestreut (BSE = Backscattered Electrons) und kommen mit Energien von einigen keV wieder zurück. Die BSE erzeugen eine deutlich schlechtere laterale Auflösung als die Sekundärelektronen. Da aber die unterschiedlich schweren Elemente eine unterschiedlich starke Rückstreuung verursachen, erzeugen die BSE einen guten Materialkontrast und die Verteilung unterschiedlicher chemischer Elemente auf der Probe kann sichbar gemacht werden. Für eine möglichst hohe Auflösung müssen jedoch die Sekundärelektronen verwendet werden.

3.5.2.3 Qualitative Analyse - EDX

Da die Elektronen mit teilweise sehr hohen Beschleunigungsspannungen von 30 keV auf die Probe treffen, sind sie in der Lage kernnahe Elektronen aus den Atomen der Probe herauszuschlagen. Beim Auffüllen dieses "Lochs" durch ein energetisch höher liegendes Elektron wird Röntgenstrahlung frei, die für das Atom bzw. Element charakteristisch ist und so für die quantitative Elementanalyse genutzt werden kann. Diese Methode wird als *energiedispersive Röntgen-Strahlen-Analyse* (EDX = Energy Dispersive X-Ray Analysis) bezeichnet. Mit Hilfe des EDX kann ein sog. *Mapping* der Probe durchgeführt werden, das ortsaufgelöst darstellen kann, wo sich welches Element auf der Probe befindet. Allerdings ist die Auflösung des EDX deutlich schlechter als die über die Sekundärelektronen erreichbare. Außerdem werden Röntgenstrahlen aus bis ca. 1 μ m Tiefe erfasst, sodass z.B. ein dünner Film auf der Oberfläche von wenigen nm Dicke ein sehr schwaches Signal liefert und durch das Signal aus der Tiefe vollkommen überlagert wird.

3.5.2.4 Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Dual-Beam-Gerät Quanta 200 3D der Firma FEI verwendet. Bei dem Gerät handelt es sich um ein kombiniertes REM und FIB (siehe auch Abschnitt 3.7). Als Elektronenquelle wird ein LaB_6 -Filament verwendet. Die maximale Beschleunigungsspannung beträgt 30 kV. Sowohl die Sekundärelektronen als auch die rückgestreuten Elektronen wurden zur Oberflächenanalyse herangezogen. Die EDX-Einheit wurde ebenfalls für ortsaufgelöste, qualitative Analyse verwendet. In erster Linie diente das Kombinationsgerät zur Herstellung von TEM-Lamellen, was in Abschnitt 4.4.1 ausführlich beschrieben wird.

3.6 Transmissionselektronenmikroskopie

3.6.1 Einleitung

Wie schon oben erwähnt, beginnt die Geschichte der Elektronenmikroskopie in den 1920er Jahren, wobei schon 1931 das erste Elektronenmikroskop gebaut wurde. Dabei handeltet es sich um ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM), das erste REM entstand erst einige Jahre später. Im klassischen TEM erfolgt keine Rasterung der Probe sondern die Probe wird von einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Je nach Dicke der Probe und Material erfolgt eine unterschiedliche Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe. Generell können nur Proben bis zu einer maximalen Dicke von 500 nm untersucht werden. Allerdings führt eine dicke Probe zu starken Wechselwirkungen mit den Elektronen, sodass eine Erhitzung bis zur Zerstörung der Probe die Folgen sein können. Im Gegensatz zum REM werden sehr viel größere Beschleunigungspannungen verwendet, sodass die Auflösung in modernen Geräten bis 0,05 nm erreicht.

3.6.2 Theoretische Grundlagen

Wie beim zuvor beschriebenen REM wird als Elektronenquelle eine FEG oder eine Haarnadelkathode verwendet. Der Elektronenstrahl wird wie bei einem optischen Mikroskop mit Hilfe von Magnetspulen auf die Probe fokussiert und anschließend über weitere Spulensysteme auf einem Leuchtschirm (Fluoreszenz-Schirm) abgebildet. Alternativ erfolgt die Abbildung auf einen digitalen Detektor, um die Bilder über eine Software für den Computer einlesen zu können. Da nach der bereits erwähnten de Broglie-Beziehung die Wellenlänge der Elektronen von deren Energie abhängig ist, führen hohe Beschleunigungsspannungen zu einer verbesserten Auflösung. Moderne Geräte arbeiten mit Beschleunigungsspannungen im Mega-Volt-Bereich, dennoch wird die Auflösung durch die Qualität der Linsensysteme und nicht durch die Beschleunigungsspannung begrenzt. Die Wellenlänge der verwendeten Elektronen lässt sich unter Berücksichtigung relativistischer Effekte berechnen zu:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e U_b \left(1 + \frac{eU_b}{2m_e c^2}\right)}} \tag{3.23}$$

Bei einer Beschleunigungsspanung von 200 kV ergibt sich eine Wellenlänge von 0,0108 nm und damit eine theoretische Auflösung von 0,0065 nm. Diese wird aber, wie oben erwähnt, praktisch nicht erreicht. Inbesondere ein schwer zu korrigierender Astigmatismus führt oft zu einer nennenswerten Verschlechterung der Auflösung.

Proben, die im TEM untersucht werden sollen, müssen einerseits so dünn sein, dass sie für den Elektronenstrahl durchlässig sind (Die maximale Dicke liegt im Bereich von wenigen hundert Nanometern) und andererseits müssen die Proben mechanisch stabil und HV-tauglich sein.

Zusätzlich zum normalen TEM-Modus verfügen einige Geräte, speziell Geräte mit Feldemitter-Elektronenquelle, über einen STEM-Modus, bei dem der Elektronenstrahl ähnlich dem REM über die Probe gerastert wird. In diesem Modus werden über verschiedene Detektoren unterschiedliche Analyse-Daten der Probe, wie z.B. Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen und Röntgenstrahlen erfasst und ausgewertet. Dabei liefert das STEM generell Bilder mit besserem Kontrast, die weniger verrauscht sind, da diese Bilder aber in einen annehmbaren Zeit erfasst werden müssen, ist die Auflösung schlechter als im TEM-Modus. Dabei wird die maximale Auflösung nicht mehr durch die verwendeten Magnetspulen sondern durch die Breite des Elektronenstrahls begrenzt. Hier haben die Geräte mit einer FEG als Elektronenquelle mit ihrem sehr intensiven und schmalen Strahl einen deutlichen Vorteil und erreichen Auflösungen im Bereich von 0,2 nm. Bei TEM-Geräten, die zusätzlich über einen EDX-Detektor verfügen, ist der STEM-Modus von großem Vorteil. Der Elektronenstrahl kann punktgenau auf der Probe plaziert und für eine ortsaufgelöste qualitative Analyse (unter bestimmten Bedingungen auch quantitativ) verwendet werden. Moderne EDX-Detektoren sind in Kombination mit 200 kV TEM-Geräten in der Lage, Elemente anhand weniger tausend Atome nachzuweisen.

3.6.3 Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden

Die TEM-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem TECNAI G^2 der Firma FEI durchgeführt. Als Beschleunigungsspannung wurde 200 kV verwendet. Über die TEM-Bilder sollte eine Bestimmung der Schichtdicke der auf der Probe abgeschiedenen Filme erfolgen. Dazu mussten Querschnitte der Probe hergestellt werden, die auf ein TEM-Grid überführt wurden. Dies ist in Abschnitt 4.4.1 ausführlich dargestellt. Um eine korrekte Schichtdickenbestimmung durchführen zu können, ist es notwendig die Probe zum Elektronenstrahl entsprechend auszurichten. Dies erfolgt bei kristallinen Proben anhand des Beugungsmusters durch den Elektronenstrahl. Wird die Kristallinität der Probe bei der Probenpräparation zerstört, kann keine Ausrichtung und als Folge keine korrekte Schichtdickenbestimmung vorgenommen werden.

Der STEM-Modus wurde, kombiniert mit EDX, für die qualitative Analyse der Proben verwendet. Durch den STEM-Modus ist eine ortsaufgelöste qualitative Analyse möglich.

3.7 Focused-Ion-Beam-Manipulation

3.7.1 Einleitung

Wie schon beschrieben besitzen Elektronen eine kleinere Wellenlänge als sichtbares Licht und können damit kleinere Strukturen sichtbar machen. Um die Auflösung noch weiter zu verbessern, muss man sich Teilchen mit noch kleinerer Wellenlänge bedienen, was nach de Broglie bei massereicheren Teilchen der Fall ist (Atomen oder Ionen). Der FIB funktioniert vom Prinzip her identisch wie ein REM, nur werden statt Elektronen Ionen benutzt, um die Oberfläche abzurastern. Die höhere Masse der Ionen bewirkt gleichzeitig, dass durch leichte Aufladung der Probe keine Artefakte in den erhaltenen Bildern auftreten, da die Ionen ein für diese Fälle günstigeres Verhältnis von Masse zu Ladung besitzen.

3.7.2 Theoretische Grundlagen

Als Ionen werden oft Ga^+ verwendet, da Gallium durch moderates Heizen leicht verflüssigt werden kann. Alternativ werden Helium oder Neon verwendet, die aber deutlich weniger Masse haben. Um die Ionen zu erzeugen, wird eine Wolfram-Nadel in die Flüssig-Metall-Ionen-Quelle (LMIS = Liquid Metal Ion Source) getaucht, sodass diese mit flüssigem Gallium benetzt ist. Die Nadel verfügt außerhalb des in das Gallium tauchenden Bereichs über eine sehr feine Spitze, an die ein sehr starkes elektrisches Feld angelegt wird. Durch einen Feldemissionsprozess entstehen die Ga^+ -Ionen, die in Richtung Probe beschleunigt werden. Durch verschiedene Spulensysteme werden die Ionen auf die Probe fokussiert, zusätzliche Stigmator-Spulen erzeugen ein möglichst rundes Strahl-Profil, im Querschnitt hat der Strahl ein Gauß-Profil.

Die auf die Probe treffenden Ionen erzeugen im Vergleich zu Elektronen durch ihre sehr viel größere Masse einen *Sputterprozess* auf der Oberfläche, der zum Einen einen Materialabtrag und eine Einlagerung von Ga-Ionen in die Probe erzeugt und zum Anderen zu einer Amorphisierung von kristallinen Proben führt. Allerdings ist es auch möglich, über ein zum *EBiD-Prozess* (= Electron Beam induced Deposition) identisches Verfahren Strukturen gezielt auf Oberflächen abzuscheiden. Hierzu wird ein GIS (= Gas Injection System) verwendet, dass über eine GIS-Nadel ein Prozessgas (meistens organometallische Precursor) sehr nah (wenige μ m) an die Probenoberfläche leitet. Dort werden diese Precursoren durch den Elektronen- oder durch den Ionenstrahl zu einer flüchtigen und einer nicht-flüchtigen (Metall) Komponente zersetzt. Das nicht-flüchtige Metall scheidet sich dabei dort auf der Oberfläche ab, wo der Elektronen- bzw. Ionenstrahl auf die Oberfläche trifft. Als Metall wird oft Platin verwendet, aber auch Gold, Kupfer oder Wolfram können auf diese Weise strukturiert abgeschieden werden.

3.7.3 Praktische Anwendung in dieser Arbeit - Messmethoden

Die FIB-Einheit des für diese Arbeit verwendeten Dual-Beam-Gerätes wurde ausschließlich zur Herstellung von TEM-Lamellen verwendet. Für eine ausführliche Darstellung sei hier auf Abschnitt 4.4.1 verwiesen.

Kapitel 4

Praktischer Teil

In diesem Kapitel sollen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten praktischen Tätigkeiten und insbesondere die für die analytischen Untersuchungen erarbeiteten Methoden und Verfahren beschrieben werden. Es werden die erhaltenen Ergebnisse dargestellt und diskutiert und wenn möglich mit aus der Literatur bekannten Daten verglichen. Ohne dem folgenden Kapitel vorzugreifen werden auch Ergebnisse gezeigt und diskutiert, die aus noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen stammen und weiterer systematischer Analyse bedürfen.

4.1 Präparation der Silizum-Oberfläche

Unabhängig von der geplanten Weiterverarbeitung der Waferbruchstücke müssen diese für den Einsatz im UHV sauber und fettfrei sein, sodass jede Probe zunächst im Ultraschallbad in Aceton für 10 Minuten gereinigt wird. Je nach weiterer Verwendung der Probe erfolgt anschließend eine nasschemische Präparation, die im Abschnitt 4.1.4 beschrieben wird, oder der Wafer wird direkt auf einem Probenschlitten montiert und in die UHV-Kammer eingeschleust. Die Präparation der reinen Si-Oberfläche wird in Abschnitt 4.1.3 dargestellt.

4.1.1 Einleitung

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Si-Wafer der Firma *Siegert Consulting* mit einer (111)-Orientierung verwendet. Die Tabelle 4.1.1 fasst die Daten der verwendeten Wafer zusammen.

Bezeichnung	4-Inch SSP Si-Wafer
Material / Wachstum	Si/CZ
Durchmesser	$100 \pm 2 \text{ mm}$
Typ / Dotierung	N / Ph
Orientierung	$<111>\pm 0.5^{\circ}$
Widerstand	0,15 bis $0,20$ Ohm-cm
Dicke	505 bis 545 Mikrometer
Oberflächenendbehandlung	SSP (Single Side Polished
Flats	2 Flats, SEMI-Std.
TTV	< 10 Mikrometer
BOW	< 30 Mikrometer
WARP	< 40 Mikrometer
Oberflächenrauhigkeit	< 15 Ångstrom
Partikel	< 20 mit 0.2 Mikrometer

Tabelle 4.1: Daten der verwendeten Si-Wafer der Firma Siegert Consulting

Eine ausreichende Leitfähigkeit durch Dotierung der Wafer ist zu beachten, um eine elektrische Aufladung der Probe während des Heizens oder bei anschließenden XPS-Messungen zu vermeiden. Die Leitfähigkeit sollte nicht geringer sein als bei den hier verwendeten Wafern. Außerdem darf der Fehlwinkel zur <111>-Orientierung nicht größer als 1,0 ° sein, wenn die 7x7-Rekonstruktion der Oberfläche hergestellt



Abbildung 4.1: Seitenansicht der Si(111)-Struktur

werden soll. Die Dicke der Wafer kann beliebig gewählt werden, hier wurde wegen der Verwendung einer Elektronenstoßheizung und wegen der Dimensionen des Probenschlittens die angegebene Dicke gewählt.

4.1.2 Grundlagen zur Si(111)-Oberfläche

Die Si(111)-Oberfläche ist charakterisiert durch eine Rekonstruktion in der metastabilen 2x1-Oberfläche. Allgemein ist Silizium ein elementarer Halbleiter, der bei Raumtemperatur eine Bandlücke von 1,14 eV aufweist und in der Diamantstruktur mit zwei kubisch-flächenzentrierten Gittern vorliegt. Diese sind gegeneinander verschoben. Durch eine sp3-Hybridisierung hat jedes Si-Atom vier Bindungen mit einer Bindungsläge von 235 pm, der Bindungswinkel beträgt 109°28' und die Gitterkonstante 543 pm[46]. Die Abbildung 4.1 zeigt eine seitliche Ansicht der Si(111)-Struktur.

Im UHV existiert oberhalb einer Temperatur von ca. 1143 K die 1x1-Rekonstruktion, unterhalb dieser Übergangstemperatur geht die Oberfläche in die 7x7-Rekonstruktion über, die schon 1959 entdeckt wurde, aber deren genaue Struktur bis zur Entwicklung des STM in den 1980er Jahren nicht bekannt war. 1985 haben Takayanagi et al. [47] das sog. "Dimer-Adatom-Stacking fault"-Modell (DAS) zur Beschreibung der Einheitszelle der Si(111)7x7-Rekonstruktion eingeführt (siehe Abbildung 4.2), das schon kurze Zeit später allgemein anerkannt wurde. Nach diesem Modell existieren in der 7x7-Rekonstruktion wesentlich weniger freie Bindungen ("dangling bonds") auf der Oberfläche (19 statt 49) und die Oberflächenenergie wird erheblich



Abbildung 4.2: Oben: Seitenansicht der DAS-Struktur. Unten: Draufsicht auf die DAS-Struktur. Die 7x7-Einheitszelle ist in zwei dreieckige Unterzellen geteilt: Einer gefalteten, in der die Silizium Adatome versetzt zu den Plätzen im Volumenkristall sitzen, und einer ungefalteten, in der die Adatome nicht versetzt zum Volumenkristall angeordnet sind.

herab gesetzt [48].

4.1.3 Präparation der reinen Silizium-Oberfläche im UHV

Alle Präparationen der Si-Oberfläche außerhalb der UHV-Kammer fanden an Luft bzw. teilweise unter Schutzgas statt. Da in der Arbeitsgrupppe der physikalischen Chemie kein Reinraum zur Verfügung steht, wurden sämtliche Proben mit Staubpartikeln kontaminiert, was vor allem auf den in Abschnitt 4.4.1 gezeigten REM-Aufnahmen deutlich wird. Außerdem wird bei der später beschriebenen nasschemischen Präparation eine Wasserstoff-terminierte Oberfläche erzeugt, deren Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der abzuscheidenden Filme unklar ist und Gegenstand weiterer Untersuchungen sein muss. Um die Einflüsse und Effekte der Kontamination durch Staubpartikel und die H-Termierung zu vermeiden, soll im UHV durch Desorption der Oxidschicht die reine Silizium-Oberfläche dargestellt werden. In der Literatur sind hierfür verschiedene Verfahren zu finden. Zum Einen ist es möglich, einen H-terminierten Wafer ins UHV einzuschleusen und durch moderates Heizen auf ca. 870 K eine Desorption der H-Terminierung zu erreichen. Ob eine vorher bestehende Kontamination der Oberfläche durch Staubpartikel hierdurch entfernt werden kann ist allerdings fraglich. Zum Anderen kann ein Stück eines Silizium-Wafers nach vorheriger Reinigung im Ultraschallbad in Aceton ohne weitere nasschemische Präparation ins UHV eingeschleust werden. Anschließendes Aufheizen der Probe auf ca. 1520 K führt zu einer Desorption der nativen Oxidschicht und lässt die reine Si-Oberfläche zurück (siehe auch Abschnitt 4.1.3.1).

4.1.3.1 Herstellung der Si(111) 7x7 Rekonstruktion

Um eine reine Si(111) Oberfläche im UHV herzustellen sind aus der Literatur zwei verschiedenen Verfahren bekannt. Bei dem ersten Verfahren wird ein wie in [49] beschriebenes Verfahren zur Herstellung einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche verwendet. Der so nasschemisch vorbehandeltete Wafer wird auf dem Probenschlitten montiert und auf dem Probenhalter in die UHV-Kammer eingeschleust. Bei einem Druck von $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar wird der Wafer 3 mal auf ca. 870 K schnell aufgeheizt, sodass die passivierende Schutzschicht aus H-Atomen von der Oberflä-

che desorbiert und die reine Oberfläche erhalten wird.

Das zweite Verfahren verzichtet auf eine vorhergehende nasschemische Präparation des Si-Wafers. Der Wafer wird vor dem Einschleusen in das UHV lediglich für ca. 10 Minuten im Ultraschallbad in Aceton p.a. von lipophilen Verunreinigungen gesäubert. Anschließend wird der Wafer auf dem Probenschlitten montiert und mit dem Probenhalter in die UHV-Kammer eingeschleust. Im Hauptrezipienten wird der Wafer leicht rotglühend bei ca. 1050 K so lange ausgegast, bis der Druck im Hauptrezipienten wieder unter $2 \cdot 10^{-9}$ mbar gefallen ist. Dieses Ausgasen kann einige Stunden andauern. Direkt danach wird der Wafer drei bis vier mal für einige Sekunden auf ca. 1525 K kurz hochgeheizt. Dabei desorbiert das SiO₂ von der Probe und man erhält die reine Si-Oberfläche. Will man die Si(111)-7x7-Rekonstruktion der Oberfläche erhalten, muss der Wafer nach dem letzten Aufheizen sehr rasch auf ca. 1223 K abgekühlt werden, anschließend muss das weitere Abkühlen im Bereich von 1223 K bis 723 K sehr langsam mit einer Abkühlungsrate von ca. $0.25 \ K/s$ erfolgen. Bei einer Temperatur von unterhalb 723 K kann die Heizung einfach abgeschaltet werden. Die Ausbildung der 7x7-Rekonstruktion zeigt eine reine Si-Oberfläche ohne Oxidschicht an und kann über STM-Messungen und über LEED bestätigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das zweite Verfahren erfolgreich getestet und vielfach ausgeführt, sodass die Entfernung der Oxidschicht vom Si-Wafer im UHV ohne vorhergehende nasschemische Reinigung als ein Routineverfahren angesehen werden kann. Abbildung 4.4 zeigt eine STM-Aufnahme der ersten selbst hergestellten Si(111)-7x7-Rekonstruktion, die mit einer gekauften Wolfram-Spitze hergestellt wurde. In Abbildung 4.3 ist ein LEED-Aufnahme der rekonstruierten Oberfläche zu sehen.

4.1.3.2 Modifikation der Heizzyklen

Wie in Abbildung 4.4 deutlich zu erkennen ist, weist die rekonstruierte Oberfläche "ausgefranste" Stufen und Kanten auf, die von unterschiedlicher Höhe sind. Viernow et. al. [50] haben sehr ausführliche Untersuchungen zur Modifikation dieser Stufen angestellt und Verfahren entwickelt, wie perfekte, parallele und einatomige Stufen bzw. Kanten der rekonstruierten Oberfläche zu bekommen sind. Es konnte festgestellt werden, dass vier Faktoren maßgeblich für die Struktur der Stufen und



Abbildung 4.3: LEED-Aufnahme der Si
(111)-7x7-Rekonstruktion bei Raumtemperatur



Abbildung 4.4: STM-Aufnahme der Si
(111)-7x7-Rekonstruktion bei Raumtemperatur

Kanten verantworlich sind:

- 1. Heizzyklus
- 2. Fehlwinkel zur (111)-Fläche
- 3. Stromrichtung der Direktstromheizung
- 4. Mechanische Verspannungen durch Probenmontierung

Viernow et al. konnten weiterhin zeigen, dass bei einer Minimierung der mechanischen Verspannungen, bei Wahl der richtigen Stromrichtung und bei einer maximalen Fehlneigung von $< 2^{\circ}$ in [112]-Richtung mit dem folgenden Heizzyklus die Ausbildung einer sehr regelmäßigen Einfachstufenstruktur und die 7x7-Rekonstruktion der Terrassen in einer Domäne erzielt werden können:

- 1. Mehrfaches Aufheizen der Probe auf ca. 1530 K für ca. 10 Sekunden
- 2. Abkühlung der Probe innerhalb von 90 Sekunden auf 1333 K
- 3. Halten der Probe auf 1333 K für 10 Sekunden
- 4. Abkühlung der Probe auf 1123 K innerhalb von 3 Sekunden
- 5. Halten der Probe auf 1123 K für 20 Minuten
- 6. Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur innerhalb von 7 Minuten

In Abbildung 4.5 ist das von Viernow mit diesem Heizzyklus erhaltene Ergebnis dargestellt.

Dieser und ähnliche Heizzyklen wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, um perfekt parallele, einatomige Stufen zu erhalten. Da aber nicht mit einer Direktstromheizung gearbeitet wurde und gewisse mechanische Verspannungen der Probe durch die Fixierung mittels Halteblechen aus Tantal nicht zu vermeiden waren, konnten bisher die Ergebnisse von Viernow et. al. nicht reproduziert werden. Im Vorfeld der hier angesprochenen Versuche wurden Überlegungen zum Umbau der Probenheizung auf eine Direkstromheizung angestellt und wieder verworfen, da mit dem derzeitigen Setup eine Direkstromheizung nicht realisierbar ist. Der



Abbildung4.5:STM-Bildeines200nmx200nmgroßenBereichsmitperfekten, einatomigen Stufen. Deutlich erkennbar ist, dass die Kanten immer durch die Corner-Holes verlaufen. Dies zeigt sehr deutlich der vergrößerte Ausschnitt (40 nm x 70 nm)[50] verwendete Probenhalter bzw. der Probenschlitten müssten neu konstruiert werden um einen Stromfluss durch die Probe zu ermöglichen. Außerdem wäre das für die Probenheizung verwendete Netzgerät (BesTec) mit integriertem PID-Regler (Eurotherm) nicht für die Direktstromheizung geeignet. Fraglich war auch, ob eine für die Direktstromheizung optimierte Probenhalterung bei Bedarf weiterhin eine Abkühlung der Probe auf ca. 120 K ermöglichen würde. Das Problem der mechanischen Verspannungen sollte einfacher zu lösen sein, hierfür könnte z.B. statt der verwendeten Tantal-Klemmen ein Verschluss-Mechanismus eingesetzt werden, der die Probe nicht vollständig im ausgefrästen Rechteck fixiert, sondern nur ein Herausfallen der Probe verhindert und ansonsten so konstruiert ist, dass Spiel zwischen Probe und Verschluss-Mechanismus vorhanden ist.

Obwohl die sehr guten Ergebnisse von Viernow nicht reproduziert werden konnten, konnten mit Hilfe von dessen Heizzyklen deutliche Verbesserungen bei Herstellung von parallelen Stufen erzielt werden. Abbildung 4.6 zeigt ein bei Raumtemperatur aufgenommenes STM-Bild mit sehr parallelen Stufen und Kanten in der Übersicht. Die Kantenlänge beträgt 5 μ m x 5 μ m.

Wie in Abbildung 4.7 ersichtlich ist, konnte die Parallelität der Kanten und Stufen zwar deutlich verbessert werden, die Ausbildung der 7x7-Rekonstruktion war jedoch keineswegs vollständig bzw. annähernd so gut erkennbar wie bei der vorher verwendeten Präparationsmethode.

Um eine verbesserte bzw. vervollständigte 7x7-Rekonstruktion zu erhalten wurden Modifikationen des von Viernow gefundenen Heizzyklus getestet. Eine Ausbildung von parallelen Stufen mit wenigen Kinken und Ausfransungen wurde dabei sehr leicht erreicht, eine vollständige und gut zu erkennende 7x7-Rekonstruktion blieb weiterhin unerreichbar. Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen das Ergebnis des folgenden Heizzyklus:

- 1. Aufheizen der Probe auf ca. 1570 K für ca. 10 Sekunden
- 2. Abkühlung der Probe innerhalb von 16 Minuten auf 1123 K
- 3. Halten der Probe auf 1123 K für 10 Minuten
- 4. Langsames Abkühlung der Probe auf 923 K mit 0,5 K/s
- 5. Bei Probentemperatur von 923 K wird die Heizung abgeschaltet



Abbildung 4.6: STM-Bild eines nach dem Heizzyklus von Viernow im Rahmen dieser Arbeit präparierten Wafers, Kantenlänge beträgt 5 $\mu{\rm m}$ x 5 $\mu{\rm m}.$



Abbildung 4.7: Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 4.6 mit einer Kantenlänge von 100 nm x $100~\mathrm{nm}$



Abbildung 4.8: Das STM-Bild zeigt die Ausbildung von fast parallelen Stufen und Kanten, auf der Probe ist sehr wenig Schmutz zu erkennen. Die Ausbildung der 7x7-Rekonstruktion ist zu erahnen. Die Kantenlänge beträgt 200 nm x 200 nm



Abbildung 4.9: Die Vergrößerung mit einer Kantenlänge von 60 nm x 60 nm zeigt Ansatzweise die Ausbildung der 7x7-Rekonstruktion. Die Probe ist in jedem Fall sehr sauber, die Stufen sind nahezu parallel mit wenigen Kinken
Zusammenfassend kann hier gesagt werden, dass die Modifikation der Heizzyklen zu einer Verbesserung der Parallelität der Stufen auf der Silizium-Oberfläche geführt hat, aber dass die Ausbildung der 7x7-Rekonstruktion schwerer erreicht wurde und unvollständig blieb. Der Ansatz der 7x7-Rekonstruktion ist aber sehr wohl erkennbar. Für weitere Versuche zur Ausbildung einer perfekt definierten Si-Oberfläche müssen folgende Variationen untersucht werden:

- Probenfixierung ohne mechanische Verspannungen
- Weitere Modifikationen der Heizzyklen in Bezug auf die verwendeten Temperaturen
- Verwendung von Wafern anderer Dotierung zwecks Veränderung der Leitfähigkeit

Besonders die Veränderung der während des Heizzyklus verwendeten Temperaturen verspricht am meisten Aussicht auf Erfolg, da die Temperaturmessung über das Pyrometer durch die IR-Durchlässigkeit von Silizium mit einem großen Fehler behaftet ist. Kleine Variationen der Temperaturen könnten daher zur Herstellung der gewünschten 7x7-Rekonstruktion führen, die sich erst unterhalb von 1143 K ausbildet und nur beim langsamen Abkühlen der Probe stabil bleibt.

4.1.3.3 Sputtern mit Ar⁺-Ionen

In der Literatur [51][52][53] ist außerdem schon lange ein Verfahren zur Entfernung der nativen SiO_2 -Schicht durch Sputtern der Probe mit Ar⁺-Ionen bekannt. Dieses Verfahren hinterlässt jedoch eine sehr raue Probenoberfläche, sodass ein anschließendes Ausheilen der Probe bei sehr hohen Temperaturen notwendig ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zu diesem Reinigungsverfahren angestellt, in denen gezeigt werden konnte, dass eine Entfernung der nativen Oxidschicht über das Sputtern zwar möglich ist, dass aber zum Ausheilen der Oberfläche Temperaturen von über 1473 K notwendig sind. Diese Temperaturen sind allerdings auch ausreichend für eine Desorption der Oxidschicht ohne Sputtern.

Die Abbildungen 4.10 und 4.11 zeigen XPS-Spektren der Silizium-Probe nach einmaligem und nach mehrmaligem Sputtern mit Ar-Ionen. Das Sputtern der Probe erfolgte mit den in den Tabellen 4.2 und 4.3 dargestellen Parametern.



Abbildung 4.10: XPS-Spektren der Silizium-Probe nach einmaligem Sputtern mit Ar-Ionen. Oben ist das Übersichtsspektrum zu erkennen, dass sehr deutlich den O1s-Peak zeigt. Der Detail-Scan (unten) zeigt die genaue Lage des O1s-Peaks.

Probentemperatur	1023 K
Druck in Hauptkammer durch Argon	$1 \cdot 10^{-4}$ mbar
Sputterstrom	ca. 1 μA
Dauer	30 Minuten
Spannung	200 V

Tabelle 4.2: Sputterbedingungen für das erste Sputtern



Abbildung 4.11: Im Übersichtsspektrum des XPS-Scans (oben) ist der O1s-Peak nach dem mehrmaligen Sputten mit Ar-Ionen nicht mehr zu erkennen. Erst im Detail-Scan (unten) ist der O1s-Peak sehr schwach und verrauscht sichtbar.

Probentemperatur	$1023 { m K}$
Druck in Hauptkammer durch Argon	$1 \cdot 10^{-4}$ mbar
Sputterstrom	ca. 2 μA
Dauer	60 Minuten
Spannung	300 V

Tabelle 4.3: Sputterbedingungen für das zweite Sputtern

Nach dem ersten Sputtern nimmt die Signalfläche des O1s-Signals signifikant ab, dennoch ist das Signal im XPS noch gut nachzuweisen. Erst das zweite Sputtern lässt den Peak im Übersichtsspektrum verschwinden, sodass er nur noch im Detail-Scan schwach erkennbar ist. Anschließend durchgeführte STM-Messungen zeigten jedoch, dass die Probe eine sehr große Oberflächenrauigkeit aufweist und diese nur bei hohen Temperaturen ausgeheilt werden kann (siehe oben). Dennoch wäre diese Methode der Oberflächenreinigung für weitere Untersuchungen interessant, da durch das Sputtern auch ohne Reinraumtechnik eine sehr saubere Oberfläche im UHV erstellt werden kann.

Für die weiteren Untersuchungen wurden allerdings Si-Proben verwendet, die nicht im UHV präpariert wurden. Die Proben wurden einer nasschemischen Präparation unterzogen, die im folgenden Abschnitt 4.1.4 eingehend beschrieben wird. Die Methode das nasschemischen Präparation ist mit geringerem apparativem Aufwand durchführbar und führt zu einer Wasserstoff-terminierten Si-Oberfläche, die für einige Stunden an Luft stabil ist und eine Oxidation des Silizium mit durch den Luftsuaerstoff verhindert. Dadurch wird es möglich, die Si-Proben durch verschiedene Applikationsmethoden außerhalb des UHV zu beschichten.

4.1.4 Präparation der Silizium-Oberfläche an Luft - nasschemische Präparation zur Herstellung einer H-terminierten Silizium-Oberfläche

4.1.4.1 Präparation der Silizium-Oberfläche nach Literaturangaben

In der Literatur finden sich sehr viele verschiedene Anleitungen zur nasschemischen Entfernung der nativen Oxidschicht und anschließenden Oberflächenpassivierung des Siliziums. Die diversen Anleitungen unterscheiden sich nicht grundsätzlich, jedoch variieren die Mischungsverhältnisse der eingesetzten Chemikalien von Veröffentlichung zu Veröffentlichung und jede sich mit diesem Thema beschäftigende Arbeitsgruppe scheint ihr eigenes funktionierendes Rezept herausgefunden zu haben. Tatsächlich ist die generelle Methode schon seit Jahrzehnten bekannt und wurde 1970 von Kern et al. publiziert[54]. Sie besteht im wesentlichen aus drei Schritten:

- 1. Erzeugung einer definierten, dicken Oxidschicht auf dem Wafer
- 2. Ätzen der Oxidschicht mit Flusssäure
- 3. Glätten der Oberfläche mit Ammoniumfluorid auf atomarer Ebene

Die verschiedenen Mischungsverhältnisse der in Schritt 1 verwendeten Chemikalien H_2SO_4 und H_2O_2 wurden jeweils getestet und die Ergebnisse wurden mit der XP-Spektroskopie untersucht. Ebenso wurde der Zeitraum variiert, in dem der Wafer sich im Ätzbad der Flusssäure befindet.

4.1.4.2 Modifizierte Präparation der Silizium-Oberfläche

Kato et al. beschreiben in einer Veröffentlichung von 2007 [55] die positiven Auswirkungen des starken Reduktionsmittels Ammoniumsulfit $(NH_3)_2SO_3$ auf die Oberflächenpräparation. Setzt man eine 35%ige $(NH_3)_2SO_3$ -Lösung zu der in Schritt 3 verwendeten Ammoniumfluorid-Lösung hinzu, bewirkt dies eine zusätzliche Entfernung von Luftsauerstoff aus der Lösung und verhindert so eine mögliche Reoxidation des gereinigten Wafers. Auch die Ergebnisse dieser modifizierten Oberflächenpräparation wurden mit XPS überprüft (siehe hierzu [49]) und die von Kato et al. beschriebene Verbesserung in der Entfernung der Oxidschicht konnte bestätigt werden. Die Abbildung 4.12 zeigt schematisch den Ablauf der Wafer-Reinigung nach der nicht modifizierten Methode. Da Flusssäure Glas ätzt, wird die Präparation in Bechergläsern aus Teflon und mit Teflon-Werkzeugen durchgeführt. Um so wenig wie möglich Luftsauerstoff in der in Schritt 3 verwendeten Lösung zu haben, wird die Lösung ab 20 Minuten vor Verwendung dauerhaft mit Stickstoff gespült. Für eine detailierte Beschreibung des Mechanismus sei hier auf [49] verwiesen. Wie schon weiter oben erwähnt, wurde die beschriebene nasschemische Präparation der Si-Oberfläche gewählt, um durch die sogar an Luft stabile wasserstoffterminierte Si-Oberfläche ein breiteres Spektrum an Applikationsmethoden zu erhalten.

Ebenfalls in [49] werden Kontaktwinkelmessungen mit Wasser auf dem nasschemisch präparierten Wafer und der nicht behandelten SiO₂-Oberfläche vorgestellt. Es konnten Literaturangaben [56] bestätigt werden, nach denen der Kontaktwinkel bei der hydrophoben, H-terminierten Oberfläche bei der Benetzung mit Wasser sehr viel größer ist (60,5°) als bei der SiO₂-Oberfläche (38,7°).



Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des Ablaufs der nasschemischen Oberflächenpräparation nach [49]



Abbildung 4.13: Benetzung eines H-terminierten Wafers mit 10 μ L THF. Beim Abdampfen des THF bilden sich kleine Tröpfchen aus, ein glatter Film auf der Oberfläche konnte nicht beobachtet werden.

Für die Applikation des gelösten Precursors spielt das Benetzungsverhalten der verwendeten Lösungsmittel eine wichtige Rolle, daher sollten auch Kontaktwinkelmessungen dieser Lösungsmittel durchgeführt werden. Da es sich jedoch um organische Lösungsmittel mit hohem Dampfdruck bei RT handelt, war eine Durchführung dieser Messungen nicht möglich; die Lösungsmittel verdampften in der Apparatur bevor eine Messung erfolgen konnte. Um dennoch richtungsweisende Aussagen über das Benetzungsverhalten der Lösungsmittel sowohl auf der H-terminierten Oberfläche als auch auf der nativen SiO_2 -Oberfläche machen zu können, wurde das Benetzungsverhalten optisch begutachtet. Die Ergebnisse auf dem H-terminierten Wafer sind in den Abbildungen 4.13 bis 4.15 gezeigt.

Wie auf den Abbildungen zu sehen ist, eignet sich THF kaum als Lösungsmittel für das geplante Benetzungsverfahren. Die Abbildung 4.13 zeigt, dass das THF sehr ungleichmäßig verdampft und sowohl kleine Tröpfchen als auch größere Flüssigkeitsansammlungen auf der Oberfläche bildet. Bei einer Applikation des Precursors mit THF wäre also eine sehr ungleichmäßige Precursor-Schicht zu



Abbildung 4.14: Benetzung eines H-terminierten Wafers mit 10 μ L 2-Propanol. Obowohl der Wafer von einem glatten Film komplett überzogen wird, bleiben beim Abdampfen kleinste Tröpfchen zurück.



Abbildung 4.15: Benetzung eines H-terminierten Wafers mit 10 μ L Butanol. Das Lösungsmittel dampft sehr langsam und gleichmäßig ab, es bildet sich jedoch kein Film, der den ganzen Wafer überzieht.

erwarten. Weiterhin zeigt 2-Propanol in Abbildung 4.14 eine sehr gute Benetzung der Oberfläche. Es bildet sich ein sehr dünner, gleichmäßiger Lösungsmittelfilm auf dem gesamten Wafer aus. Es wurde zunächst mit 10 μ L des 2-Propanols gearbeitet und durch ein ständiges Reduzieren des verwendeten Volumens konnte heraus gefunden werden, dass ein Volumen von ca. 2,5 μ L von 2-Propanol gerade ausreichend ist, um ein Waferstück von durchschnittlicher Probengröße vollständig zu benetzen. Beim Verdampfen des 2-Propanols bildeten sich trotz der herausragenden Benetzbarkeit kleine Tröpfchen auf dem Wafer aus. Dieses scheint auf Verunreinigungen der H-terminierten Oberfläche zurück zu führen zu sein, denn es ist bekannt, dass Verunreinigungen der Oberfläche die Kontaktwinkel von Flüssigkeiten erhöhen und so eine Tröpfchenbildung begünstigen (vgl. [49]). Die Benetzung von Butanol auf der H-terminierten Oberfläche ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Dort ist erkennbar, dass 10 μ L Butanol keine vollständige Benetzung des Wafers bilden. Der Tropfen scheint eher dick zu sein und verbleibt am längsten von allen untersuchten Lösungsmitteln auf der Probe. Außerdem erfolgt ein sehr gleichmäßiges Abdampfen fast ohne Tröpfchenbildung.

Die Benetzungsuntersuchungen auf den H-terminierten Wafern zeigen, dass THF eher ungeeignet für die geplante Methode ist, während 2-Propanol und Butanol ein gutes bzw. ausreichendes Benetzungsverhalten zeigen. Da darauf abgezielt werden soll einen möglichst dünnen Precursor-Film auf der Probe zu deponieren, soll in den weiteren Versuchen zunächst 2-Propanol als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Abbildungen 4.16 bis 4.19 zeigen Fotos der Benetzungsversuche auf der nativen Oxid-Schicht des Wafers. Für die Benetzung wurden die Waferstücke mit einer Pinzette senkrecht auf der kurzen Seite stehend in die jeweiligen Lösungsmittel eingetaucht ("*dip-coating"*) und gleich wieder heraus gezogen.

THF zeigt ein ähnlich schlechtes Benetzungsverhalten wie auf der H-terminierten Oberfläche. Beim Abdampfen des Films entstehen kleine Tröpfen, die sich sehr wahrscheinlich negativ auf die Ausbildung eines homogenen Films auswirken würden. Das Benetzungsverhalten von 2-Propanol entspricht dem auf der Hterminierten Oberfläche. Es bildet sich ein sehr dünner und gleichmäßiger Film



Abbildung 4.16: Benetzung eines Waferstücks mit SiO_2 -Oberfläche mit THF.



Abbildung 4.17: Benetzung eines Waferstücks mit SiO_2 -Oberfläche mit 2-Propanol.



Abbildung 4.18: Benetzung eines Waferstücks mit SiO_2 -Oberfläche mit Butanol.



Abbildung 4.19: Benetzung eines Waferstücks mit SiO_2 -Oberfläche mit Wasser.

aus, der fast ohne sichtbare Tröpfchenbildung rasch verdampft. Butanol zeigt ein leicht verbessertes Benetzungsverhalten im Vergleich zur H-terminierten Oberfläche. Es bildet sich ein gleichmäßiger Film aus, der nur langsam abdampft und kaum Tröpfchen bildet. Im Vergleich zur Benetzung zum 2-Propanol ist der Film allerdings deutlich dicker. Um neben den Kontaktwinkelmessungen auch einen direkten Vergleich mit dem stark polaren Lösungsmittel Wasser zu haben, wurde ein Waferstück in Wasser getaucht. Dieser Wafer ist auf Abbildung 4.19 dargestellt. Im Vergleich zu den vorher untersuchten organischen Lösungsmittel zeigt Wasser die deutlich schlechtesten Benetzungseigenschaften, was die Kontaktwinkelmessungen bestätigt. Es bildet sich *kein* geschlossener Film auf der Oberfläche und die Tröpfchen bilden einen erkennbar großen Winkel mit der Oberfläche. Die SiO_2 -Oberfläche zeigt einen deutlich hydrophoben Charakter.

Auch die Versuche auf der SiO_2 -Oberfläche zeigen, dass THF trotz seiner geringen Polarität im Vergleich zu Wasser keine ausreichende Benetzung ergibt. Butanol und 2-Propanol ergeben jeweils gute Bentzungen des Oberfläche und können daher als Lösungsmittel für den Precursor dienen, wenn Filme auf der SiO_2 -Oberfläche abgeschieden werden sollen.

4.2 Applikation der Precursor-Materialien auf die Silizium-Oberfläche

Die über das in Abschnitt 4.1.4.2 beschriebene Verfahren zur Entfernung der Oxidschicht hergestellten Wafer-Stücke sollten mit einem dünnen Film des Precursors überzogen werden. Dazu kann die den Precursor beinhaltende Lösung auf drei verschiedene Weisen auf die Si-Oberfläche appliziert werden. Im Vorfeld wurden Untersuchungen zum Benetzungsverhalten verschiedener möglicher Lösungsmittel auf der H-terminierte Si-Oberfläche und der SiO_2 -Oberfläche durchgeführt (siehe Abschnitt 4.1.4.2 und [49]). Diese Untersuchungen ergaben, dass die aus Gründen der UHV-Verträglichkeit bevorzugten Lösungsmittel eine gute bis sehr gute Benetzung der Oberfläche zeigten. Konkret wurden Butanol und 2-Propanol als Lösungsmittel für die Applikation der Precursor-Lösungen auf die Probe verwendet. Die drei möglichen Methoden der Applikation sollen nun nachfolgend vorgestellt werden.

4.2.1 Applikation der Precurosr-Materialien mit dem "dropcast"-Verfahren

Um eine vollständige Benetzung der gesamten Probenoberfläche zu erreichen, wurde jeweils die Lösungsmittelmenge bestimmt, die für eine vollständige Benetzung der Oberfläche sorgt. Dazu wurden mit Hilfe einer Eppendorfpipette verschiedene Mengen des Lösungsmittels auf die Probe getropft und es wurde optisch untersucht, ob die Probenoberfläche vollständig benetzt wurde. Bei einem Lösungsmittelvolumen von 2,5 μ L war eine vollständige Benetzung durch einen dünnen Film gegeben. Es wurde bewusst die minimal notwendige Lösungsmittelmenge gesucht um einen möglichst dünnen Lösungsmittelfilm und damit auch einem möglichst dünnen Precursorfilm zu erreichen.

Die Probe wurde nach der nasschemischen Präparation in einer Petrischale zur UHV-Kammer transportiert und dort auf den Probenschlitten montiert. Anschließend erfolgte ein Auftropfen ("drop cast") von 2,5 μ L der Precursor-Lösung auf die Probenoberfläche mit Hilfe einer Eppendorfpipette. Der Probenschlitten wurde in den Probenhalter geschoben und die Probe wurde über den Probentransportkoffer in die UHV-Kammer eingeschleust. Es wurde die Zeit gemessen für die die Probe an Luft war. Insgesamt war die Probe nach der nasschemischen Präparation und vor dem Einschleusen ins UHV für maximal 8 Minuten an Luft.

4.2.2 Applikation der Precursor-Materialien durch "dipcoating" der Probe

Aus Abschnitt 4.2.1 ist bekannt, dass die vorzugsweise verwendeten Lösungsmittel eine gute Benetzung der Probenoberfläche ergeben. Um eine vereinfachte, aber dennoch definierte Applikation des Precursors auf die Oberfläche zu erhalten, wurde ein "dip-coating" der Probe versucht. Dabei wird die zu vor nasschemisch präparierte Probe mit einer Pinzette aus Kunststoff kurz senkrecht in die Lösung des Precursors getaucht und gleich wieder heraus gezogen. Überstehende Lösung lässt man abtropfen, sodass sich ein dünner Lösungsfilm auf der Probe bildet. Die Probe wird anschließend auf dem Probenschlitten montiert und in den Probenhalter eingeschoben. Dann erfolgt das Einschleusen der Probe ins UHV mit Hilfe des Probentransportkoffers.

4.2.3 Applikation der Precursor-Materialien unter Verwendung der Liquid-Dosing-Unit

Die Verwendung der Liquid-Dosing-Unit (LDU) zur Applikation der Precursor-Filme auf die Probe im UHV erfordert zwar einen deutlich höheren apparativen Aufwand, verspricht aber auch die Möglichkeit einer besser zu definierenden und reproduzierbaren Schichtdicke sowie eine hohe Homogenität der Filme ohne Verschmutzungen. Daher sollten vergleichende Untersuchungen zwischen den verschiedenen Applikationsverfahren angestellt werden. Diese Untersuchungen sollen deutlich machen, ob sich der höhere apparative Aufwand lohnt oder ob mit den weniger aufwendigen Verfahren Filme von ausreichender Qualität erzeugt werden können, die den heutigen und in naher Zukunft liegenden industriellen Ansprüchen genügen. Verschiedene Tests zur Verwendung der LDU wurden mit und ohne Benutzung der UHV-Kammer durchgeführt. Die Ergebnisse in Verbindung mit der UHV-Kammer werden in Abschnitt 4.2.4 dargestellt. Hier werden nachfolgend die Ergebnisse des LDU-Tests außerhalb der UHV-Kammer dargestellt.

Abbildung 4.20 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Glasoberfläche, auf die mit der LDU Precursorlösung appliziert wurde. Dazu wurde die LDU mit Lösung befüllt und an eine Druckgasflasche mit Stickstoff angeschlossen. Über den Gasdruckminderer wurde ein Überdruck von ca. 5 bar eingestellt und auf die Glasoberfläche wurde mit einem Abstand von ca. 3 cm 1 mal mit einer Ventilöffnungszeit von 2,5 ms dosiert. Es ist erkennbar, dass sich viele unterschiedliche Bereiche auf der Oberfläche ausbilden. Das Precursomaterial bildet runde Bereiche mit sehr unterschiedlichem Durchmesser und Färbung. Die dunklen Kreise deuten auf eine eher dicke Schicht hin, während die hellen Kreise mit dunkler Umrandung eine eher dünne Schicht anzeigen. Insgesamt kann das "Dosing-Profil" der LDU als eher inhomogen bezeichnet werden. Die Tests lassen darauf schließen, dass ein wesentlich größerer Überdruck als 5 bar notwendig ist, um eine feine Zerstäubung der Precursor-Lösung zu erreichen. Dass ein sehr großer Überdruck hierfür benötigt wird, ist z.B. aus der Automobilindustrie bekannt; dort werden



Abbildung 4.20: Lichtmikroskopische Aufnahme einer über die LDU mit Precursor-Lösung präparierten Glasoberfläche.

in der "Common-Rail-Diesel"-Technologie (CDI) Drücke von mehr als 1000 bar verwendet.

Die Oberfläche des Precursormaterials und der Glasoberfläche sollte topographisch dargestellt werden. Dazu wurden Serien von Aufnahmen mit einem konfokalen Lasermikroskop angefertigt, die über eine Software in eine dreidimensionale Darstellung umgerechnet wurden. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Es ist sofort ersichtlich, dass das Precursormaterial (Mitte) eine sehr viel größere Rauigkeit als die Glasoberfläche aufweist. Dieses Ergebnis ist eine Bestätigung des in Abschnitt 4.5.7 mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) erhaltenen.



Abbildung 4.21: 3D-Darstellung eines durch die LDU applizierten Precursor-"Flecks" auf einer Glasoberfläche

4.2.4 Applikation der Precursor-Materialien auf die SiO_2 -Oberfläche im UHV

4.2.4.1 Vorversuche

Wie schon vorher erwähnt, könnte der Schlüssel für den Einsatz neuer Materialen als Gate-Oxid die Einführung einer oder sogar mehrer Zwischenschichten zwischen Silizium-Substrat und Gate-Elektrode sein. Da die Gitterkonstante des SiO₂ sehr gut auf das Silizium passt, könnte dieses als Zwischenschicht fungieren. Um den Einfluss des SiO_2 auf die dielektrischen Eigenschaften der abgeschiedenen Filme zu bestimmen, müssen entsprechende systematische Untersuchungen angestellt werden.

Einleitend wurden erste Versuche beschrieben, in denen das Verhalten der LDU an Luft und das Ergebnis erster Dosing-Experimente auf Glas-Oberflächen dargestellt wurden. Hier sollen nun erste Tests über das Verhalten der LDU im UHV und erste Ergebnisse der Dosing-Experimente auf die SiO₂-Oberfläche gezeigt werden. Da die LDU auf dem Schleusen-Segment der UHV-Kammer aufgesetzt wird, erfolgt die Abdichtung gegen Atmosphäre über einen VitonTM-Dichtring mit 5 mm Stärke. Zunächst wurden Vorversuche durchgeführt, um die UHV-Tauglichkeit der LDU zu untersuchen. Insbesondere sollte hier der minimal erreichbare Enddruck herausgefunden werden, da auch Experimente mit der reinen Si-Oberfläche durchgeführt werden sollen, die sehr leicht mit dem Restgas der Kammer reagiert und das unerwünschte Oxid ausbildet. Dazu wurde die LDU auf die Schleuse aufgesetzt und angepumpt, die Tabelle 4.4 zeigt den Druckverlauf.

Zeit nach Shutteröffnung [Min]	Druck [mbar]
45	$6,20 \cdot 10^{-6}$
85	$2,56 \cdot 10^{-6}$
165	$1,36 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.4: Druckverlauf in der Schleuse nach dem Anpumpen mit aufgesetzter LDU.

Im weiteren Verlauf war nur ein sehr langsames Absinken des Drucks zu verzeichnen; der minimale Enddruck ist damit nicht ausreichend, um die reine Si-Oberfläche vor Reoxidation zu schützen. Schleuse und LDU wurden darauf folgend mit Heizband umwickelt und für ca. 16 Stunden bei 373K (Schleuse) bzw. 353K (LDU) ausgeheizt. Bei einem minimalen Druck von $1,39 \cdot 10^{-7}$ wurde die Heizung abgestellt. Die Tabelle 4.5 zeigt den Druckverlauf.

Durch Öffnen des Shutters zur Parkstation konnte der Druck in der Schleuse auf $< 6.0 \cdot 10^{-9}$ mbar abgesenkt werden. Anschließend erfolgte ein Test der Auswirkungen eines Dosing-Pulses auf den Druck im Schleusen-Segment. Die LDU wurde mit Precursor gelöst in 2-Propanol befüllt und es wurde ein Dosing-Puls von 2 ms Dauer in die Kammer gegeben. Direkt nach dem Puls stieg der Druck im Schleusen-Segment auf Werte außerhalb des Messbereichs (> 1 \cdot 10^{-3} mbar). Der anschließende Druckverlauf ist in der Abbildung 4.22 grafisch dargestellt.

Es wird deutlich, dass nach einem Dosing-Puls der Druck zunächst schnell und dann nach ca. 200 s nur noch sehr langsam fällt und erst nach über 20 Minuten wieder in den vorher erreichten Bereich gelangt. Dies ist auf die geringe Pumpleistung der TMP TMU 071 P mit ihrem DN 63 Flansch zurück zu führen. Versuche an einer anderen UHV-Kammer mit einer TMP TPH 261 PC mit einem DN 100 Flansch im Schleusen-Segment konnten zeigen, dass dort mit aufgesetzter LDU auch ohne

Zeit nach Abschalten der neizung [Mill]	Druck [mbar]
15	$7,89 \cdot 10^{-8}$
25	$5,42 \cdot 10^{-8}$
37	$4,10\cdot10^{-8}$
49	$3,20 \cdot 10^{-8}$
58	$2,73 \cdot 10^{-8}$
67	$2,41 \cdot 10^{-8}$
89	$1,87 \cdot 10^{-8}$
120	$1,44 \cdot 10^{-8}$
144	$1,23 \cdot 10^{-8}$
233	$8,95 \cdot 10^{-9}$

Zeit nach Abschalten der Heizung [Min]	Druck [mbar]
15	$7.89 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 4.5: Druckverlauf in der Schleuse mit aufgesetzter LDU nach Ausheizen.



Abbildung 4.22: Druckverlauf aufgetragen über der Zeit nach einem Dosing-Puls von 2 ms Dauer.

Ausheizen ein minimaler Druck von $< 8,00 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht werden kann. Um zu testen, ob der minimale Enddruck in der Schleuse ohne Ausheizen (Im Bereich $< 5,0 \cdot 10^{-8}$ mbar) eine Reoxidation der reinen Si-Oberfläche verursacht (Die Präparation der reinen Si-Oberfläche durch Heizen der Probe im UHV wird in Abschnitt 4.1.3 im Detail beschrieben), wurde diese für 10 Minuten in der Schleuse geparkt und anschließend für XPS-Untersuchungen in die Hauptkammer transferiert. Die XPS-Spektren in Abbildung 4.23 zeigen das Ergebnis der Versuche.



Abbildung 4.23: Die XPS-Spektren zeigen jeweils eine Übersicht der Probe, oben direkt nach dem Heizen der Probe auf 1523 K und unten nachdem die Probe für ca. 10 Minuten in der Schleuse geparkt wurde.

Bei der Auswertung der Spektren muss beachtet werden, dass durch einen sehr starken *"cross-talk"* die Probe sowohl mit Mg-K α - als auch mit Al-K α -

Röntgenstrahlung angeregt wurde. Daher sind viele Peaks doppelt im Spektrum vorhanden. Dennoch kann deutlich gezeigt werden, dass direkt nach dem Heizen der Probe auf 1523 K kaum Sauerstoff im Spektrum nachgewiesen werden kann (oben). Nachdem die Probe für 10 Minuten bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Schleuse geparkt wurde, ist der O1s-Peak im Spektrum sehr dominant. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass der Druck im Schleusen-Bereich nicht ausreichend ist um eine Reoxidation der Si-Oberfläche während des Dosings durch die LDU zu verhindern. Dies konnte auch durch STM-Messungen bestätigt werden.

4.2.4.2 Zusammenfassung

In ihrer Gesamtheit zeigen die gemachten Vorversuche, dass der vorhandene Versuchsaufbau *nicht* ausreichend ist um die Precursormaterialien auf die *reine* Si-Oberfläche durchzuführen. Um dieses Problem zu lösen wären zwei Alternativen denkbar:

- Der Schleusenbereich der UHV-Kammer wird mit einem größeren Flansch (mind. DN 100) ausgestattet und es wird eine TMP mit entsprechend höherer Pumpleistung montiert. Durch diese Maßnahmen könnte im Schleusenbereich erreichbare Minimaldruck so gesenkt werden, dass keine sofortige Reoxidation des Siliziums stattfindet.
- 2. Die LDU wird statt auf dem Schleusen-Segment im Bereich der Hauptkammer montiert. Die Probe könnte damit unter besseren UHV-Bedingungen über die LDU dosiert werden und die analytischen Messungen könnten *in situ* erfolgen, ohne die Probe zunächst transferieren zu müssen. So wäre es z.B. möglich, abwechselnd Material auf der Probenoberfläche abzuscheiden und LEED-Bilder/XPS-Messungen zu erstellen, während der Film auf der Oberfläche wächst.

Beide Alternativen haben Vor- und Nachteile, sodass letztendlich die technische Realisierbarkeit den Ausschlag geben wird. Um die LDU zukünftig für die Abscheidung dünner Filme im UHV verwenden zu können, muss außerdem das eingangs erwähnte "Dosing-Profil" modifiziert werden: Zum Einen muss ein geschlossener, gleichmäßiger Film auf der Oberfläche entstehen, zum Anderen muss eine wesentlich geringere Filmdicke erreicht werden, damit die gasförmigen Reaktionsprodukte nicht die hier gezeigte Inhomogenität der Filme verursachen. In Anlehnung an die Automobilindustrie könnte eine einfach Kraftstoffeinspritzpumpe an die LDU montiert werden um den für eine feine Zerstäubung der Precursorlösung notwendigen Druck zu liefern.

4.3 Thermolytische Zersetzung des Precursors

4.3.1 Zersetzung des Precurosors im UHV

Trotz der Reoxidation der Oberfläche im Schleusenbereich (siehe Abschnitt 4.2.4.1) wurde ein Test der LDU im Schleusensegment durchgeführt. Ein Silizium-Wafer-Stück wurde in Aceton im Ultraschallbad für ca. 5 Minuten gereinigt, anschließend auf den Probenschlitten montiert und in die UHV-Kammer eingeschleust. Die LDU wurde auf das Schleusen-Segment aufgesetzt und die Probe wurde in einen Abstand von ca. 4 cm zum Pinhole der LDU gebracht. Insgesamt wurden 30 Dosing-Pulse mit einer Ventilöffnungszeit von jeweils 3 ms auf die Probe gegeben. Zwischen den Dosing-Pulsen lag ein zeitlicher Abstand von 60 s. Anschließend wird die Probe in die Hauptkammer transferiert. In der Hauptkammer steigt durch den Transfer der Druck auf $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und sinkt anschließend nach einigen Minuten auf $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Nach dem Einkühlen der Probe sinkt der Druck weiter auf < $1\cdot 10^{-9}$ mbar. Anschließend wird die Probe mit einer Heizrampe von 0,5K/sauf ca. 923 K erhitzt. Da die Temperaturmessung über das Thermoelement erfolgt, wird durch dieses nur eine Temperatur von ca. 650 K angezeigt. Die Probe wird für 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, der Druck in der Hauptkammer steigt durch die Thermolyse in den Bereich $> 1 \cdot 10^{-7}$ mbar, sinkt nach dem Heizen jedoch rasch wieder ab. Nach der Thermolyse des Precursors in der Hauptkammer wurde die Probe ausgeschleust und eine TEM-Lamelle wurde präpariert (vgl. Abschitt 4.4.1). Dabei wurde darauf geachtet den Querschnitt durch den Wafer an einer Stelle zu machen, an der, für das REM sichtbar, Material auf der Oberfläche abgeschieden wurde. Dazu wurde ein "Spot" auf der Oberfläche ausgewählt. Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen der Lamelle sind in den Abbildungen 4.24 und 4.25 dargestellt. Die TEM-Bilder zeigen, dass der "Film" im Vergleich zu den



Abbildung 4.24: Cross-sectional TEM-Image einer Si-Probe nach dem Test der LDU. Der Abgeschiedene Film ist sehr dick und hat eine schaumartige Struktur.

per "drop-cast" oder "dip-coating" hergestellen Filmen sehr dick ist (ca. 300 nm) und eine schaumartige Struktur ähnlich der eines Schwamms aufweist. Es lässt sich vermuten, dass durch die Dicke des Films die gasförmigen Reaktionsprodukte nicht ungehindert abgehen können und die genannte Blasenstruktur verursachen. Ein weiteres Indiz für diese Vermutung ist, dass der Film im Randbereich zum Platin bzw. UHV wesentlich gleimäßiger erscheint und keine "Blasen" beinhaltet, da die Reaktionsprodukte dort fast ungehindert den Film verlassen können. Die EDX-Analyse zeigt, dass die schaumartige Schicht Lanthan zu einem hohen Anteil beinhaltet. Außerdem kann die Pt-Schicht zweifelfrei indentifiziert werden, in der sich im Gegensatz zur "Lanthan-Schicht" während der Präparation mit dem FIB Gallium-Ionen eigelagert haben.



Abbildung 4.25: Die EDX-Analyse zeigt deutlich, dass der Schaum Lanthan beinhaltet. Außerhalb des Films lässt sich Lanthan nicht nachweisen.

4.3.2 Zersetzung des Precursors in Schutzgasatmosphäre

Die Messungen unter UHV-Bedingungen (siehe Abschnitt 4.3.1) können verglichen werden mit Messungen unter Schutzgasatmosphäre von Skibitzki [57]. Die verschiedenen Untersuchungsmethoden, die auch für die im UHV hergestellten Filme angewendet werden, sollen ebenfalls für die unter Schutzgas erstellten Filme herangezogen und es sollen vergleichende Untersuchnungen zwischen mit unterschiedlichen Herstellungsmethoden erstellten Filme angestellt werden.

Für die Abscheidung der Filme unter Schutzgas wird ein spezieller Hochtemperaturofen verwendet, der in den mechanischen Werkstätten der Universität Oldenburg angefertigt wurde. Der Ofen kann über einen PID-Regler der Firma Eurotherm gesteuert werden, sodass diverse Heizrampen programmiert werden können. Für eine Vergleichbarkeit der Herstellungsmethoden wird eine Heizrampe von RT bis 973 K mit einer Steigung von 0,5 K/s verwendet. Die Endtemperatur von 973 K wird für 5 Minuten gehalten, anschließend erfolgt ein Abkühlen der Probe auf RT.

Um die Selten-Erd-Oxid-Filme im UHV auf die Silizium-Oberfläche abzuscheiden, wird der Wafer nasschemisch gereinigt, wie in Abschnitt 4.1.4.2 beschrieben. Die Applikation der Precursor-Lösung erfolgt wahlweise nach dem dip- oder dropcast-Verfahren. Der Wafer wird anschließend auf einem Probenschiffchen in den Ofen gegeben und unter Durchfluss von Schutzgas (Stickstoff) geheizt. Nach dem Heizprozess wird der Wafer auf dem Probenschlitten montiert und in die UHV-Kammer eingeschleust. In der UHV-Kammer soll die erfolgreiche Zersetzung des Precursors in erster Linie mit XPS-Methoden (siehe Abschnitt 4.5.5) untersucht werden.

4.4 Probenpräparation für cross-sectional-TEM-Imaging

Wie schon in den theoretischen Grundlagen in Abschnitt 3.6 beschrieben wurde, kann der Elektronenstrahl des TEM $d\ddot{u}nne$ Materie (d < 100 nm) durchdringen und somit ein "Bild" der Struktur dieser Materie liefern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die Schichten auf der Oberfläche des Si-Substrats in ihrer Reihenfolge und Struktur (Kristallinität, Korngrenzen, Abgrenzung gegen Nachbarschichten etc.) untersucht werden. Um dies zu erreichen mussten dünne Querschnitte der Probe erstellt werden, um diese entsprechend im TEM verwenden zu können. Üblicherweise werden "weiche" Proben (z.B. aus der Biologie: Insekten oder Pflanzenteile) in ein künstliches Harz eingegossen und nach Aushärtung des Harz' werden mit einem Diamantmesser (z.B. "Mikrotom Ultra-Cut" von Firma *Leica*) Dünnschichtschnitte angefertigt, die für das TEM ausreichend dünn sind. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Si-Proben kann diese Technik wegen der harten/spröden Si-Proben nicht angewendet werden. Als Alternative können entsprechende Querschnitte mit dem kombinierten REM-FIB-Gerät hergestellt werden. Dies wird im nachfolgenden Abschnitt im Detail beschrieben.

4.4.1 Herstellung von TEM-Lamellen unter Verwendung des REM und des FIB

Mit Hilfe des FIB ist es sehr leicht möglich eine TEM-Lamelle zu erstellen, die einen Querschnitt ("cross section") der gewünschten Probe zeigt. Diese Lamelle entspricht einer sehr, sehr dünnen Scheibe, die von oben nach unten aus der Probe heraus geschnitten wird und mit einer maximalen Dicke von ca. 100 nm für den Elektronenstrahl ("eBeam") des TEM durchlässig ist. Soll die Probenoberfläche im Querschnitt untersucht und darf daher bei der Präparation der Lamelle nicht beschädigt werden (vgl. [58]), muss vor der Präparation eine Schutzschicht aus Platin mit Hilfe des LMIS auf der Oberfläche abgeschieden werden. Bei Dual-Beam-Geräten verwendet man hier zunächst den eBeam, um eine ca. 200 nm dicke Platin-Schicht auf der Probe zerstörungsfrei abzuscheiden. Anschließend wird mit dem FIB eine ca. 3 μ m dicke *Pt*-Schicht über die schon vorhandene Schicht gelegt. Die ingsgesamt etwas über 3 μ m dicke Schutzschicht verhindert eine Beschädigung der Probenoberfläche durch den FIB. Da ein direktes Abscheiden von Pt auf die Probenfläche mit dem FIB eine mind. 20 nm tiefe Zerstörung der Oberfläche verursachen würde (siehe [59]), muss zuvor die zerstörungsfreie, aber auch wesentlich langsamere Abscheidung mittels des Elektronenstrahls erfolgen. In der Tabelle 4.4.1 sind die verwendeten Parameter dargestellt. Obwohl bei der Abscheidung mittels eBeam der z-value auf 20 μ m gestellt wird, erreicht die abgeschiedene



Abbildung 4.26: Auf der Probenoberfläche deponierte Schutzschicht aus Platin

Schicht nur eine Dicke von einigen hundert Nanometern, was auf eine fehlerhafte geräteinterne Schichtdickenberechnung zurückzuführen ist.

	Stromstärke	Pattern	z-value	Dauer
eBeam	8 nA	rectangular	$20 \ \mu m$	ca. 5 Minuten
FIB	300 pA	rectangular	$3 \ \mu m$	ca. 10 Minuten

Tabelle 4.6: Parameter für die Abscheidung der Platin-Schutzschicht auf der Probenoberfläche

Nach der Deponierung der *Pt*-Schutzschicht an der gewünschten Stelle wird mit dem sog. *"regular cross section"-Pattern* an den beiden langen Seiten der *Pt*-Schicht mittels des Ionenstrahls eine "Treppe" so in die Probe geschnitten, dass das Probenmaterial unter der Schutzschicht erhalten bleibt und anschließend bis zu einer Tiefe von 4 μ m freigelegt ist, vgl. Abbildungen 4.27 und 4.28. Die so entstandene Lamelle ist mit einer Dicke von ca. 1500 nm aber für den Elektronenstrahl des TEM nicht durchlässig und muss gedünnt werden. Hierzu wird das *"cleanig cross section"-Pattern* verwendet. Da, wie in Abschnitt 3.7 beschrieben wurde, der FIB im Querschnitt ein Gauß-Profil aufweist, muss die Lamelle beim Dünnen jeweils um einen Winkel von 1,5° vom FIB weggekippt werden, um die



Abbildung 4.27: Schematischer Querschnitt der Herstellung einer TEM-Lamelle. Die Größenverhältnisse sind der besseren Darstellbarkeit halber nicht der Wirklichkeit entsprechend.

Seiten der Lamelle angenähert senkrecht zur Oberfläche abzutragen. Ansonsten würde eine keilförmige Lamelle entstehen, bei der die hier interessierende Schicht auf der Oberfläche zerstört würde.

Bevor die Lamelle auf ihre endgültige Dicke gebracht wird, wird sie durch ein *"rectangle"-Pattern* fast vollkommen vom Wafer abgetrennt. Diese Arbeit muss vor dem abschließenden Dünnen geschehen, da ansonsten die Lamelle durch Redeposition von amorphem Material, das durch den FIB vorher abgetragen wurde, verschmutzt wird. Nur durch eine kleine Brücke bleibt die Lamelle mit dem Rest des Wafers verbunden. Das weitere Dünnen erfolgt mit immer geringer werdenden Ionen-Strömen um Beschädigungen der Lamelle durch die Ionen zu minimieren. Während bei einer dicken Lamelle (d > 100 nm) das Material dunkel erscheint (vgl. Abbildung 4.30), erscheint das Material bei einer ausreichend dünnen Lamelle hell (vgl. Abbildung 4.31), sodass diese Veränderung als Indikator verwendet werden kann. Es erfolgt das Freischneiden der Lamelle durch Durchtrennung der letzten Verbindung zum Wafer wieder mit dem *"rectangle"-Pattern*. Anschließend steht die Lamelle frei in der Vertiefung und wird durch elektrostatische Coulomb-Kräfte dort gehalten, vgl. Abbildung 4.32.

In der Tabelle 4.7 werden die wichtigen Schritte beim Dünnen der Lamelle mit den entsprechend benötigten Parametern zusammengefasst. Es ist zu beachten, dass das letzte Dünnen der Lamelle vor dem Freischneiden mit maximal 100 pA erfolgt, da die Lamelle von größeren Strömen zerstört wird.



Abbildung 4.28: Die Lamelle wird abwechselnd von beiden Seiten mit dem Ionenstrahl gedünnt. Hierfür erfolgt jeweils eine Kippung der Lamelle um einen Winkel von $1,5^{\circ}$ von der Probennormalen weg, um die Lamelle an das Gaußprofil des Ionenstrahls anzupassen. Für die ersten Durchgänge der Dünnung kann noch ein hoher Strom von 3 bis 5 nA verwendet werden.



Abbildung 4.29: Die Lamelle wird fast vollkommen aus der Probe frei geschnitten und bleibt nur über eine kleine Brücke mit dem Waferstück verbunden, um sie für das weitere Dünnen zu fixieren.



Abbildung 4.30: Erst wenn die Lamelle vollständig auf ihre endgültige Dicke von ca. 60 bis 80 nm gebracht wurde, wird die Verbindung zum Wafer mit dem FIB durchtrennt und die Lamelle steht frei in der Vertiefung. Hier ist zu erkennen, dass die Lamelle für das TEM noch nicht ausreichend dünn ist, denn das Material der Lamelle erscheint noch sehr dunkel.



Abbildung 4.31: TEM-Lamelle nach dem Dünnen mittels FIB vor dem Freischneiden. Auf der Lamelle ist die vorher deponierte Platin-Schutzschicht zu sehen. Dass die Lamelle ausreichend dünn ist, kann an der Aufhellung des Materials der Lamelle im Bild erkannt werden, die Lamelle ist weniger als 80 nm dick.



Abbildung 4.32: TEM-Lamelle nach dem Freischneiden mit dem FIB. Die Lamelle wird nur noch von elektrostatischen Coulomb-Kräften in der Vertiefung gehalten.

Bezeichnung	Pattern	Strom-	Kipp-	Dimensionen	Bemerkungen
		stärke	winkel	$(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$ [μ m]	
Pt-Abscheidung via	Rectangle	8 nA	0°	20x1,5x0,2	Die benötigte Zeit hängt
eBeam	Pattern				von der gewählten Strom-
					stärke ab.
Pt-Abscheidung via	Rectangle	300 pA	52°	20x1,5x3	keine
FIB	Pattern				
"Treppen"-Schnitt	Regular	5 nA	52°	16x8x4	keine
	Cross				
	Section				
Erstes Dünnen der	Cleaning	3 nA	$50,5^{\circ}$	10x0,3x4	Die Dimensionen sind nur
Lamelle	Cross		und		Richtwerte und können
	Section		$53,5^{\circ}$		von Lamelle zu Lamelle
					unterschiedlich sein.
Erstes, unvollstän-	Rectangle	500 pA	0°	Frei wählbar nach La-	Die z-Dimension ist auf 2
diges Freischneiden	Pattern			mellengröße	μ m zu stellen.
der Lamelle					
Weiteres Dünnen	Cleaning	< 200	$50,5^{\circ}$	Frei wählbar nach La-	Abwechselndes Dünnen
der Lamelle	Cross	рА	und	mellengröße	oberhalb und unterhalb
	Section		$53,5^{\circ}$		der Lamelle.
vollständiges Frei-	Rectangle	100 pA	0°	Frei wählbar nach La-	Die z-Dimension ist auf 2
schneiden der La-	Pattern			mellengröße	μ m zu stellen.
melle					

Tabelle 4.7: Auflistung der Schritte zum Herstellen einer TEM-Lamelle mit dem FIB



Abbildung 4.33: Glaskapillare im Mikromanipulator unter dem Auflichtmikroskop

4.4.2 Ex-situ lift-out der TEM-Lamellen mit Hilfe eines mechanischen Mikromanipulators

Die mit dem FIB fertig präparierte Lamelle kann nun über zwei Möglichkeiten vom Wafer auf das TEM-Grid transferiert werden. Viele FIB-Geräte verfügen über einen eingebauten Mikromanipulator, mit dessen Hilfe die Lamelle *in situ* auf das TEM-Grid abgelegt werden kann. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Gerät verfügt nicht über diese Möglichkeit, sodass der *"lift-out"* der Lamelle *ex situ* erfolgen muss. Dazu wurde ein mechanischer Mikromanipulator mit einer Glaskapillare und ein Auflichtmikroskop verwendet, vgl. Abbildungen 4.33, 4.34 und 4.35. Der Durchmesser der Glaskapillare beträgt an der Spitze etwa 8 bis 10 μ m. Bringt man die Glaskapillare in die Nähe der Lamelle, wird diese durch elektrostatische Wechselwirkungen von der Kapillare angezogen und festgehalten, sodass man die Lamelle vom Wafer auf ein TEM-Grid überführen kann.

Als TEM-Grids wurden sowohl 300 Mesh Kohle/Formvar-Kupfer-Grids als auch 200 Mesh Kohle-Kupfer-Grids verwendet. Es stellte sich dabei heraus, dass die TEM-Lamellen auf den verwendeten Kohle-Grids eine sehr schlechte Haftung zeigen. Es wurde beobachtet, dass mehrere Lamellen beim Transport der TEM-Grids verloren gingen. Aus diesem Grunde wurden bei darauf folgenden Unterschungen



Abbildung 4.34: Glaskapillare mit TEM-Grid unter dem Auflichtmikroskop



Abbildung 4.35: Glaskapillare mit TEM-Grid und Befestigung im Mikromanipulator. Das Objektiv des Auflichtmikroskops ist erkennbar.



Abbildung 4.36: TEM-Lamelle auf Kohle/Formvar-Kupfer-Grid bei 100facher Vergrößerung

nur noch Kohle/Formvar-Grids verwendet, auf denen die Lamellen eine sehr viel bessere Haftung gezeigt haben. Ein Unterschied zwischen den Grids hinsichtlich der Ergebnisse der im TEM verwendeten Analyse-Mathoden konnte nicht festgestellt werden. Die Abbildungen 4.36 und 4.37 zeigen die fertige Lamelle auf dem TEM-Grid bei 100fach und 500facher Vergrößerung. Jeweils links neben der Lamelle ist die nicht in der Fokusebene befindliche Glaskapillare erkennbar.

4.4.3 Cross-sectional TEM- und STEM-Imaging mit räumlich aufgelöstem EDX-Mapping

Die TEM-Messungen erfolgten zunächst mit dem TEM der Firma Zeiss an der Universität Oldenburg. Das TEM verfügt über eine maximale Beschleunigungsspannung von 80 kV. Verschiedene Lamellen wurden untersucht, jedoch stellte sich heraus, dass die mit 80 kV beschleunigten Elektronen stark mit der Lamelle wechselwirken und dadurch erhebliche Zerstörungen der Lamelle hervorrufen. Außerdem wird an der auf der Lamelle verbliebenen Pt-Schicht eine Reaktion erzeugt, die ebenfalls zu großen Defekten in der zu untersuchenden Oberflächenschicht führt. Die Abbildung 4.38 zeigt eine Lamelle mit Löchern und Beschädigungen



Abbildung 4.37: TEM-Lamelle auf Kohle/Formvar-Kupfer-Grid bei 500facher Vergrößerung

durch den Elektronenstrahl. In Abbildung 4.39 ist eine Lamelle zu sehen, die durch den Elektronstrahl sehr stark beschädigt wurde. Außerdem sind hier kreisförmige "Auswüchse" des Pt-Precursors erkennbar, die durch eine durch den Elektronenstrahl hervorgerufene Reaktion erzeugt werden. Diese Auswüchse verursachen ihrerseits weitere Beschädigungen der Lamelle.

Da das 80 kV TEM zum Einen eine Zerstörung der Lamelle hervor ruft und zum Anderen keine Hochauflösung zur Identifikation der Korngrenzen bieten kann, wurden alle folgenden Lamellen im TEM *FEI: TECNAI G2* des Fraunhofer-Instituts in Bremen untersucht. Dieses Gerät bietet mit einer maximalen Beschleunigungsspanung von 200 kV eine Hochauflösung und außerdem einen STEM-Modus, mit dem räumlich aufgelöste EDX-Spektren erstellt werden können. Es wurden auf verschiedene Weise auf der Probenoberfläche abgeschiedene Filme untersucht.

4.5 Ergebnisse

Einleitend zu diesem Kapitel sollen nachfolgend kurz die Mechanismen des Schichtenwachstums auf Substraten und deren theoretische Grundlagen erläutert werden.



Abbildung 4.38: Nach Untersuchung im 80 kV TEM vollkommen zerstörte Lamelle. Deutlich zu erkennen sind riesige Löcher, die durch den Elektronenstrahl erzeugt wurden.



Abbildung 4.39: Die Lamelle wurde durch den Elektronenstrahl zerstört, hier sind außerdem deutlich "Auswüchse" aus den Resten des Pt-Precursors zu erkennen, die weitere Zerstörungen verursacht haben.
Anschließend erfolgt ein kurzer Überblick über in der Literatur vorhandene Veröffentlichungen zum Wachstum von La_2O_3 auf Silizium-Oberflächen. Darauf folgend werden eigene Ergebnisse der praktischen Arbeiten dargestellt.

4.5.1 Mechanismen des Schichtemwachstums auf Substraten

Generell kann das Wachstum von Schichten auf einem Substrat in drei grobe Kategorien unterteilt werden:

- 1. "Frank-van der Merwe"-Typ ("schichtweises Wachstum", "layer-by-layer")
- 2. "Vollmer-Weber"-Typ ("Inselwachstum")
- 3. "Stranski-Kastranov"-Typ ("Inseln auf wenigen Monolagen")

Das schichtweise Wachstum vom Frank-van der Merwe-Typ tritt häufig auf, wenn Substrat und aufwachsende Schicht identisch sind, man spricht dann von Homoepitaxie. Generell dominiert diese Art des Wachstums, wenn die Kohäsionsenergie zwischen den Atomen der Schicht kleiner ist als die zwischenen denen der Schicht und dem Substrat. Auf dem Substrat angelagerte Adatome bilden demnach erst eine geschlossene Monolage auf dem Substrat bevor eine weitere Monolage begonnen wird. Die erste Monolage schwächt die Kohäsionsenergie zum Substrat ab, wird diese Abschwächung mit wachsender Anzahl von Monolagen kontinuierlich beibehalten, so wird auch das schichtweise Wachstum fortgesetzt. Der Frank-van der Merwe-Typ kann seinerseits in zwei Unterkategorien, dem Stufenfluss-Wachstum und dem nukleationsmonierten Wachstum, aufgeteilt werden. Je nach Terrassengröße des Substrats ist die Dichte der Nukleationskeime kleiner oder größer als die durchschnittliche Terrassengröße. Ist sie größer, lagern sich die Adatome bevorzugt an den Kanten der Stufen des Substrats an und es entsteht das Stufenfluss-Wachstum, bei dem die Oberfläche ausgehend von den Stufenkanten bedeckt wird. Ist sie kleiner als die durchschnittliche Terrassengröße, liegen also zwei oder mehrere Nukleationskeime auf einer Terrasse, lagern sich die Atome bevorzugt an diese Nukleationskeime an und vor dort ausgehend wachsen die Inseln aus Monolagen zusammen. Man spricht von nukleationsdominiertem

Wachstum.

Das Inselwachstum vom Vollmer-Weber-Typ tritt immer dann auf, wenn die Kohäsionsenergie, umgekehrt wie im zuvor betrachteten Fall, zwischen den Schichtatomen größer ist als zwischen denen der Schicht und denen des Substrats. Es erfolgt ein Wachstum "in die Höhe" und die Oberfläche wird erst bei einem starken Wachstum vollständig durch Atome der Schicht bedeckt.

Das "Mischwachstum" (Inseln auf wenigen Monolagen) von Stranski-Kastranov-Typ wird häufig beobachtet, wenn, wie beim schichtweisen Wachstum, die Kohäsionsenergie zwischen den Atomen der Schicht zunächst kleiner ist als die zwischen den Atomen des Substrats und denen der Schicht. Wenn aber nach dem Wachstum einer oder weniger Monolagen z.B. durch Fehlanpassungen in der Gitterstruktur (verschiedene Gitterkonstanten) und durch dadurch hervorgerufene Gitterverspannungen die kontinuierliche Abschwächnung der Kohäsionsenergie zwischen Schicht und Substrat gestört wird, kommt es zu einer Änderung der freien Energie der Oberfläche. Dies bewirkt, dass die Kohäsionsenergie zwischen den Atomen der Schicht größer wird als zwischen denen der Schicht und denen des Substrats und es kommt zum Inselwachstum.

4.5.2 Literaturüberblick

Bevor die erhaltenen Ergebnisse präsentiert und diskutiert werden, soll hier ein kurzer Überblick über in der Literatur veröffentlichte Untersuchungen zum Wachstum von La_2O_3 auf Silizium-Oberflächen gegeben werden.

Wang et al. [60] berichten über die Abscheidung von "dünnen" nanokristallinen Filmen aus La_2O_3 auf einem Si(100)-Substrat bei einer Substrattemperatur von 550 °C, die Dicke der Filme betrug 0,8 bis 4,0 µm. REM-Untersuchungen der abgeschiedenen Filme zeigten, dass diese aus vielen, ähnlichen Rechtecken mit den Abmessungen 24 µm x 36 µm bestehen. Die Methode der ALD wurde von Kukli et al. [61] zur Abscheidung von Lanthanoxid und Lanthanaluminiumoxid auf Substraten aus Glas und Silizium verwendet. Dabei konnten sie beobachten, dass unabhängig von den Reaktionsbedingungen immer amorphe Filme entstanden sind. Außerdem ist hier hervorzuheben, dass die erhaltenen Filme aus Lanthanoxid bemerkenswerte Mengen an Silizium und Wasserstoff enthielten und an Luft

chemisch instabil waren. Kim et al. [62] benutzten die Methode der Plasmaenhanced ALD unter Verwendung einer "Electron Cyclotron Resonance Plasma Source" zur Abscheidung von La_2O_3 -Filmen auf einem Si(100)-Substrat. Die Filme wurden als amorph charakterisiert und ihre Oberflächenstruktur bestand aus dicht auf der Si-Oberfläche gewachsenen Körnern. Die Abscheidung von kristallinem La_2O_3 auf einem Si(100)-Substrat gelang Aspinall et al. [63] mit Hilfe der Liquid Injection MOCVD. Sie konnten zeigen, dass die abgeschiedenen Filme eine kubische Kristallstruktur aufwiesen und beim Tempern bei 800 $^{\circ}C$ unter Stickstofffluss in die hexagonale Struktur übergingen. Beide Strukturen des Lanthanoxids waren an Luft chemisch nicht stabil. Über die CVD-Methode abgeschiedene Lanthanoxid-Filme bilden nach den Untersuchungen von No et al. [64] beim Tempern bei 870 °C eine Zwischenschicht aus Lanthansilikaten aus, die die Bandlücke des Films erhöht. Sie konnten außerdem zeigen, dass sich auch bei viel niedrigeren Abscheidungstemperaturen von 170 °C ohne Tempern eine dünne Zwischenschicht ausbildet. Die Verunreinung des Films durch Kohlenstoff konnte unter 1 at.% gehalten werden, anschließendes Tempern der Filme konnte diesen Wert noch weiter reduzieren. Auch über die MBE-Methode abgeschiedene Filme von La_2O_3 auf einem Si(100)-Substrat wurden eingehend untersucht, dies beschreiben Lippert et al. in [65]. Sie konnten feststellen, dass beim Wachsen der Filme, insbesondere bei höheren Temperaturen über 200 °C, Silizium in den Film segregiert, dieses war beim La_2O_3 weniger stark ausgeprägt als beim Pr_2O_3 . Aber auch bei RT wurde dieses Verhalten beobachtet. Außerdem konnte die Ausbildung einer Zwischenschicht aus Silikat zischen dem Substrat und dem Film beobachtet werden. C-V-Messungen an den Filmen zeigten, dass das in den Film gewanderte Silizium als Ursache für Defekte im Film angesehen werden kann und somit für die gemessenen Leckströme verantwortlich ist. Ebenfalls unter Verwendung von MBE haben Lichtenwalner et al. [66] eine dielektrische Schicht aus Lanthansilikat auf einem Si(100)-Substrat abgeschieden, die an Luft stabiler ist als Lanthanoxid und deren thermische Stabilität ebenfalls die des Lanthanoxids übertrifft. Einziger Nachteil dieser Schicht ist eine etwas niedrigere Dielektrizitätskonstante. Großer Vorteil der Methode von Lichtenwalner et al. ist die vollständige Eliminierung einer Zwischenschicht aus SiO_2 während des Abscheideprozesses.

Dieser Überblick macht deutlich, dass über viele verschiedene Methoden die Abscheidung von dünnen Lanthanoxid-Schichten auf *Si*-Substrat versucht und



Abbildung 4.40: TG-Analyse der Zersetzung des Precursors. Die erwartete zweistufige Zersetzung (zwischen 673 K und 883 K) ist deutlich erkennbar. Außerdem zeigen die Signale zwischen 343 K und 493 K an, das der Precursor schrittweise Kristallwasser verliert.

untersucht wird. Die Ergebnisse sind sehr unterschiedlich und reichen von nanokristallinen Filmen bis zu durchgängig amorphen Abscheidungen. Vor dem Hintergrund dieser bekannten Untersuchungen sollen die nachfolgend dargestellten Ergebnisse zeigen, ob ähnliche Zwischenschichtbildungen und vergleichbares Wachstumsverhalten beobachtet wurden oder ob die in dieser Arbeit untersuchten Schichten von gänzlich anderer Beschaffenheit sind.

4.5.3 Thermogravimetrische Analyse

Über die thermische Zersetzung des Precursors (hier: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) ist aus der Literatur[67] bekannt, dass die Thermolyse in mehreren Stufen verläuft. Hierzu wurde in der AG Wickleder am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Universität Oldenburg TG-Analysen (Thermogravimetrische Analysen) angestellt, das Ergebnis ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Nach Ahlers [67] kann die Zersetzung des Precursors wie folgt zusammengefasst werden:

VorstufeStufe 1Stufe 2
$$-5H_2O$$
 $-2NO_2$ $-\frac{1}{2}O_2$ $-NO_2$ $-\frac{1}{4}O_2$

Tabelle 4.8: Schritte der thermischen Zersetzung des Precursors nach Ahlers

Über das Zwischenprodukt $LaONO_3$ erfolgt eine Zersetzung zu La_2O_3 . Für eine eingehende Betrachtung sei auf [67] verwiesen. Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen soll es sein, die Zersetzung des Precursors im UHV und unter Schutzgas zu vergleichen. Vor dem Hintergrund einer möglichen Anwendung muss die Frage beantwortet werden, ob die UHV-Bedingungen Auswirkungen auf den Mechanismus der Thermolyse haben und das Ergebnis beeinflussen.

Ergänzend zur TGA wurden DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) des Precursors von Skibitzki [57] durchgeführt. Die dabei erhaltenen Daten sind im Spektrum auf Abbildung 4.41 zu sehen. Diese bestätigen die bereits per TGA erhaltenen Daten und zeigen außerdem, dass es sich bei der Thermolyse des Precursors um eine exotherme Reaktion handelt. Die DSC-Messungen zeigen weiterhin, dass der Precursor sukzessiv Kristallwasser bei der Thermolyse verliert (auf der Abbildung erkennbar im Bereich von 343 K bis 493 K), was durch vergleichende DSC-Messungen des wasserfreien Precursors herausgefunden werden konnte. Bei höheren Temperaturen erfolgt die aus der Literatur bekannte zweistufige Zersetzung des Lanthannitrats zum Oxidnitrat $LaONO_3$ (zwischen 673 K und 723 K) und weiter zum Lanthanoxid La_2O_3 (zwischen 783 K und 883 K) (vgl. hierzu [67]). Wichtige Erkenntnis der TG-Analyse und der DSC-Messungen ist, dass der Precursor sein Kristallwasser bei 500 K vollständig verloren hat, der Wasserstoff aber erst bei 810K von der H-terminierten Si(111)-Oberfläche desorbiert [68]. Die H-Terminierung kann also während des Heizens noch verhindern, dass die Si-Oberfläche mit dem Kristallwasser reagiert.

4.5.4 Thermische Desorptionsspektroskopie

Mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie soll die Zersetzung des Precursors im UHV weiter untersucht werden. Insbesondere soll temperaturabhängig dargestellt werden, welche Zersetzungsprodukte der Thermolyse auftreten um einen Vergleich mit den Ergebnissen der XPS-Untersuchungen aus Abschnitt 4.5.5



Abbildung 4.41: DSC-Spektrum des Precursors $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$.



Abbildung 4.42: TD-Spektrum von La $(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ auf Si-Wafer. Die aus der Literatur bekannte mehrstufige Zersetzung konnte gut reproduziert werden. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,0095 $\frac{mol}{L}$. Heizrampe 0,5 K/s

anstellen zu können. Für die TDS-Messungen wird die mit Precursor belegte Probe in die UHV-Kammer eingeschleust und mit einem Abstand von max. 1 mm vor der Öffnung des Massenspektrometers positioniert. Die Probe wurde anschließend für die Thermolyse des Precursors mit einer Heizrampe von 0, 5K/sauf eine Temperatur von ca. 883 K geheizt und dort ca. 5 Minuten gehalten. Der Druck in der Hauptkammer stieg dabei im Temperaturintervall von 773 K bis 823 K von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar auf $4 \cdot 10^{-7}$ mbar rasch an, was auf eine Reaktion (Zersetzung mit gasförmigen Produkten) des Precorsors hindeutet. Danach wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt.

Wie die Abbildung 4.42 deutlich zeigt, besteht eine große Ähnlichkeit zwischen dem TD-Spektrum und dem Spektrum der TGA. Dass die Zersetzung in zwei Stufen verläuft, konnte bestätigt werden. Hauptreaktionsprodukt der ersten Stufe ist *NO*. Außerdem konnten, genannt in der Reihenfolge der Signalintensitäten,



Abbildung 4.43: Kurvenanpassung an das Signal des Reaktionsproduktes mit dem Masse/Ladung-Verhältnis 30

bei der ersten Zersetzungsstufe die Produkte N_2 , N, O_2 und N_2O nachgewiesen werden. In der zweiten Zersetzungsstufe ist NO wieder das Hauptprodukt, an zweiter Stelle findet sich aber O_2 vor N_2 . Um weitergehende Aussagen über die Stöchiometrie der Reaktion machen zu können, wurden die Signalflächen des Reaktionsproduktes mit dem Masse/Ladung-Verhälnis von 30 über eine Kurvenanpassung vom Typ "Lorentz" miteinander verglichen. Die Kurvenanpassung ist in Abbildung 4.43 dargestellt.

Aus der Kurvenanpassung kann ein Signalflächenverhältnis zwischen der ersten und der zweiten Zersetzungsstufe von ca. 1:1 ermittelt werden. Da nach der bekannten Stöchiometrie der Zersetzung des Precursors [67] ein Signalflächenverhältnis von 2:1 zu erwarten wäre, deutet dies auf eine unvollständige Zersetzung des Precursors zum Oxidnitrat (Stufe 1) hin, wenn die Zersetzung zum Lanthanoxid (Stufe 2) beginnt. Die Überlappung der Signale zeigt dies ebenfalls an. Eine mögliche Ursache könnte eine zu schnelle Heizrampe (0,5 K/s) sein. Das nach [67] zu erwartende Reaktionsprodukt NO_2 konnte vom Massenspektrometer nur in geringen Mengen detektiert werden und hauptsächlich wurde NO gemessen. Dies ist auf eine Fragmentierung des NO_2 im Massenspektrometer zurück zu führen, die auch dafür verantworlich ist, dass Reaktionsprodukte wie N und N_2 gemessen wurden. Da das Signalflächenverhältnis von 1:1 so stark von den Literaturdaten abweicht, muss außerdem davon ausgegangen werden, dass entgegen der bekannten Stöchiometrie der Zersetzung auch NO als direktes Reaktionsprodukt der zweiten Zersetzungsstufe entsteht. Diese Vermutung wird durch XPS-Messungen untermauert (siehe Abschnitt 4.5.5.5). Weiterhin deutet auch das bei der 2. Stufe signifikante Signal mit dem Masse/Ladung-Verhältnis von 32 (wahrscheinlich O_2) darauf hin, dass hier ein anderer Thermolyse-Mechanismus vorliegt als erwartet. Andernfalls hätte das betreffende Signal deutlich kleiner ausfallen müssen als bei der 1. Stufe der Zersetzung.

4.5.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie - XPS

4.5.5.1 Einleitung

Uber die XPS-Untersuchungen sollen ergänzende Daten darüber erhalten werden, ob die Thermolyse des Precursors im UHV, wie schon in Abschnitt 4.5.4 vermutet, über die erwartete Zwischenstufe und mit den gleichen Reaktionsprodukten verläuft. Außerdem sollen die Untersuchungen klären, ob an den Grenzflächen zwischen Substrat und Beschichtung Reaktionen ablaufen, die zur Ausbildung einer Zwischenschicht führen. Eine eventuelle Zwischenschicht soll auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Weiterhin sollen über winkelabhängige XPS-Messungen Aussagen über die Schichtdicke des Films auf dem Substrat und über die Oberflächenbeschaffenheit dieses Films getätigt werden.

Die Kurvenanpassung erfolgte mit der Software "Spectral Data Processor V 4.11" der Firma XPS International. Es wurde der Algorithmus der "nichtlinearen kleinsten Quadrate" verwendet, außerdem erfolgte eine Untergrundkorrektur nach der Methode von Shirley. Mögliche Satelliten-Signale wurden durch die Software vor der Kurvenanpassung entfernt. Die Messgenauigkeit des Analysators wird mit $\pm 0,3$ eV angegeben. Sofern nicht anders angegeben, werden die vergleichenden Literaturwerte in Klammern hinter den gemessenen Werten dargestellt.

4.5.5.2 Das Si2p-Signal vor und nach der Obeflächenpräparation

Um einen Erfolg der Oberflächenpräparation (Entfernung der nativen Oxid-Schicht) überprüfen zu können, wurden XPS-Messungen eines Si-Wafers vor und nach der Präparation durchgeführt. Aus der Literatur [69][70][71] ist bekannt, dass das Si2p-Signal im SiO_2 durch die sehr hohe Elektronegativität des Sauerstoffs (EN = 3,44 nach Pauling) zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Dieses zusätzliche Signal kann als Indikator für das Vorhandensein einer Oxidschicht angesehen werden und sollte nach erfolgreicher nasschemischer Präparation nicht vorhanden sein.

In der Abbildung 4.44 ist ein XPS-Spektrum mit Kurvenanpassung des Si2p-Signals gezeigt. Diese Probe wurde vor dem Einschleusen ins UHV für einige Minuten im Ultraschallbad gereinigt, die native Oxidschicht wurde von der Probe *nicht* entfernt. Die Kurvenanpassung zeigt drei Signale im gemessenen Bereich, Signal A bei 99,5 eV (99,7 eV) und Signal B bei 100 eV (100,3 eV) sind als $Si2p_2^3$ - und $Si2p_2^1$ -Signale zu identifizieren [69], ihr Signalflächenverhältnis wurde mit 2:1 festgelegt. Ihr aus der Literatur bekannter Abstand von 0,5 eV (0,6 eV) aufgrund der durch die Spin-Bahn-Kopplung unterschiedlichen Energieniveaus konnte bestätigt werden. Die Tabelle 4.9 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Signale.

Peak	Bindungsenergie [eV]	Literaturwert [eV]	Zuordnung
А	99,5	99,7 [69]	Si2p $\frac{3}{2}$
В	100,0	100,3 [69]	Si2p $\frac{1}{2}$
С	103,5	103,5 [72]und [73]	Si2p in SiO_2

Tabelle 4.9: Signale im Si2p-Signal mit nativer Oxidschicht

Signal C bei 103,5 eV (103,5 eV) ist dem Si2p-Signal aus der nativen Oxidschicht zuzuordnen, siehe [72] und [73]. Eine Aufspaltung in ein 3/2- und 1/2-Signal ist hier nicht erkennbar, da das relativ breite Signale durch verschiedene Spezies von Oxiden (Suboxiden) hervorgerufen wird. Nach Himpsel et al. [73] sind in der

Position [eV]	FWHM [eV]	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]	Fläche [rel. %]
99,5	1,1	0	100:0	51,4
100,0	1,9	0	100:0	25,7
103,5	2,5	0	100:0	22,9

Tabelle 4.10: Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.44



Abbildung 4.44: XPS-Spektrum des Si2p-Signals eines Si-Wafers mit nativer Oxidschicht. Deutlich ist das zusätzliche Signal bei 103,5 eV erkennbar.

Literatur drei verschiedene Oxidationsstufen des Siliziums bekannt, die unterschiedlich starke Verschiebungen des Si2p-Signals im Spektrum erzeugen. Diese Verschiebungen betragen zwischen 1,0 und 3,6 eV zu höheren Bindungsenergien und werden durch die Suboxide Si - OH, SiO und Si_2O_3 verursacht. Außerdem konnten Himpsel et al. zeigen, dass Silizium mit der Oxidationsstufe +III bevorzugt hineinragend in die SiO_2 -Schicht zu finden ist. Das Silizium im SiO_2 hat die Oxidationsstufe +IV und seine Bindungsenergie ist um 4 eV verschoben. Durch das Spektrum kann so nachgewiesen werden, dass der Wafer mit einer nativen Oxidschicht bedeckt ist.

Abbildung 4.45 zeigt ein XPS-Spektrum des Si2p-Signals, das nach der nasschemischen Oberflächenpräparation aufgenommen wurde. Die Lage des Si $2p\frac{3}{2}$ - und Si $2p\frac{1}{2}$ -Signals stimmt gut mit den in der Literatur[74] und [69] zu findenden Werten überein, das Signalflächenverhältnis wurde mit 2:1 festgelegt. Der Erfolg der nasschemischen Präparation wird deutlich, da das charakteristische Signal bei



Abbildung 4.45: XPS-Spektrum des Si2p-Signals einer H-terminierten Oberfläche nach der nasschemischen Entfernung der Oxidschicht. Es ist erkennbar, dass das für das Siliziumoxid charakteristische Signal bei 103,5 eV fehlt. Das Signalflächenverhältnis wurde mit 2:1 festgelegt.

103,5 eV fehlt, das bei an der Oberfläche oxidierten Si-Proben stets vorhanden ist. Eine Übersicht der Signale gibt Tabelle 4.11.

Peak	Bindungsenergie [eV]	Literaturwert [eV]	Zuordnung
Α	99,7	99,7 [69] und [69]	Si2p $\frac{3}{2}$
В	100,2	100,3 [69] und [69]	Si2p $\frac{1}{2}$

Tabelle 4.11: Signale im Si2p-Signal ohne native Oxidschicht

Position [eV]	$\mathbf{FWHM} \ [eV]$	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]	Fläche [rel. %]
99,7	1,2	0	100:0	66,7
100,2	1,8	0	100:0	33,3

Tabelle 4.12: Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.45

4.5.5.3 Das Si2p-Signal vor und nach der Thermolyse

Das XPS-Spektrum in Abbildung 4.46 zeigt den Bereich um das Si2p-Signal vor der Thermolyse, nachdem $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ gelöst in Isopropanol auf die Probe appliziert wurde. Tabelle 4.13 zeigt die durch Kurvenanpassung erhaltenen Signale. Die erkennbaren Si2p-Signale liegen bei 99,8 eV (99,7 eV) und 100,2 eV (100,3



Abbildung 4.46: XPS-Spektrum des Si2p-Signals einer mit Precursor belegten Probe vor der Thermolyse. Neben den beiden Si2p-Signalen (A und B) sind auch Si2p-Satelliten-Signale ("Buckel" zwichschen 106 eV und 110 eV) sichtbar, die die La4d-Signale teilweise überlagern.

Peak	Bindungsenergie [eV]	Literaturwert [eV]	Zuordnung
А	99,8	99,7	Si2p 3/2
В	100,2	100,3	Si2p 1/2

Tabelle 4.13: Signale im Si2p-Signal vor der Thermolyse

Position [eV]	$\mathbf{FWHM} \ [eV]$	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]	Fläche [rel. %]
99,8	1,8	0	100:0	66,7
100,2	2,8	0	100:0	33,3

Tabelle 4.14: Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.46

eV). Das Signalflächenverhältnis wurde mit 2:1 festgelegt. Der "Buckel" zwischen 106 eV und 110 eV ist in der einschlägigen Literatur und in den zugänglichen Datenbanken nicht bekannt, lediglich Gardella et al. [75] berichten über einen Si $\pi^* \leftarrow \pi$ Shakeup-Satelliten, gemessen bei 108,0 eV in Siloxanen. Es kann daher nur vermutet werden, dass es sich um ein Satelliten-Signal des Si2p-Signals handelt, das durch Energieverlust des Photoelektrons durch inelastische Streueffekte entsteht. Da im Rahmen der Messungen für diese Arbeit dieses Energieverlustsignal nur bei mit Precursor-Film belegten Proben beobachtet wurde, liegt die Vermutung nahe, dass die Streueffekte des Photoelektrons in der Precursor-Schicht stattfinden. Die La4d-Signale sollen laut Literatur bei 106,0 eV und 102,9 eV (gemessen in der Verbindung La_2O_3) liegen und werden hier von dem angesprochenen Si2p-Satelliten-Signal teilweise überlagert, sodass sie in diesem Spektrum nicht eindeutig erkennbar sind. Ihr Abstand beträgt laut Literatur 3,1 eV [76]. Der Film aus $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf der Probe zurück bleibt, scheint nicht geschlossen zu sein, da das Si2p-signal deutlich vorhanden ist. Im Bereich von 103,5 eV fehlt im Vergleich zu Abbildung 4.44 ein charakteristische Signal, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das reine Benetzen der Si-Oberfläche mit dem in Lösung befindlichen Precursor nicht zu einer umgehenden Oxidation der Si-Oberfläche führt.

Nach der Thermolyse (Heizen der Probe auf eine Temperatur von 883 K für 5 Minuten) wurde erneut ein XPS-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt Abbildung 4.47, die Tabelle 4.15 gibt einen Überblick über die erhaltenen Signale. Es ist gut erkennbar, dass die Si $2p_2^{\frac{1}{2}}$ - und Si $2p_2^{\frac{3}{2}}$ -Signale (Signale A und B) des reinen Siliziums weiterhin vorhanden sind. Geringe Verschiebungen dieser Signale zu niedrigeren Bindungsenergien im Vergleich zu den Spektren in den Abbildungen 4.45 und 4.46 könnten durch sog. "band-bending" an der Grenzfläche zwischen dem Si-Substrat und einer möglichen Zwischenschicht entstehen. So fanden Dev et al. [77] an der Grenzfläche Si_3N_4 -Si ein band-bending von 0,77 eV, was in sehr guter Übereinstimmung mit der hier gemessenen Verschiebung von 0,7 eV steht. Weitere Überlegungen zur Beschaffenheit einer möglichen Zwischenschicht werden im nächsten Absatz angestellt. Das Signal D bei 103,7 eV (103,5 eV) zeigt an, dass Silizium-Oxid (SiO₂) vorliegt. Bei den Signalen E und F bei 105,9 eV und 103,0 eV handelt es sich um die La4d $\frac{3}{2}$ - und La4d $\frac{5}{2}$ -Signale, die in der Literatur, wie oben schon erwähnt, in der Verbindung La_2O_3 gemessen wurden [76]. Das Signal C bei 108,1 eV wurde schon vor der Thermolyse als Satelliten-Signal des Si2p-Signals gedeutet. Nach der Thermolyse ist es wesentlich stärker ausgeprägt und hat eine wesentlich geringere Halbwertsbreite. Dies deutet darauf hin, das nach der Thermolyse des Precursors die Möglichkeiten für Streueffekte beschränkter sind, was durch die Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Films auf dem Si-Substrat nach der Thermolyse hervorgerufen werden kann. Dies schließt auch die Entfernung des Kristallwassers mit ein.



Abbildung 4.47: XPS-Spektrum des Si2p-Signals nach der Thermolyse bei 883 K. Deutlich erkennbar ist das Signal D bei 103,7 eV. Die Signale E und F bei 105,9 und 103,0 eV stammen von Photoelektronen aus dem La4d-Orbital.

Hubbart et al.[78] und Gutowski et al.[79] haben ausführliche Untersuchungen zur thermischen Stabilität verschiedener Oxide in Verbindung mit Silizium durchgeführt. Hubbard et al. konnten zeigen, dass u.a. ZrO_2 und wahrscheinlich auch weitere Selten-Erd-Oxide der Struktur RE_2O_3 auf Silizium bei 973 K stabil sind, während Gutowski et al. publizierten, dass ZrO_2 im Gegensatz zum ebenfalls untersuchten HfO_2 bei Temperaturen über 1298 K für 20 s nicht stabil im Kontakt mit dem Si-Bulk und/oder der Poly-Si-Elektrode ist und zu Zr_5Si_3 reagiert. Zu diesem Schluss kommen auch Copel et al. [80]. Dieses Ergebnis wurde unter anderem über XPS-Untersuchungen überprüft, die für beide Materialien die Bildung von Silikaten der Form $RE_xSi_yO_z$ ergaben. Diese Silikate wurden in den XPS-Spektren durch signifikante Signale bei 102,6 eV identifiziert. In der Abbildung 4.47 ist an dieser Stelle durch die Kurvenanpassung kein signifikantes Signal erkennbar, sodass es keine direkten Anzeichen für die Bildung von Silikaten dieser Form gibt (es wurde auch nur bis 883 K und nicht bis 1298 K geheizt). Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass die Signale D und F mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 4,0 eV und 3,4 eV aus mehreren Signalen bestehen, die wegen des schlechten Signal-Rauschen-Verhältnises nicht aufgelöst werden können und ein Signal bei 102,6 eV überdecken. Dennoch ist die Bildung der Silikate eher unwahrscheinlich, da weder im O1s-Signal noch im La3d-Signal (siehe nachfolgende Abschnitte) Signale zu finden sind, die auf das Vorhandensein von $RE_xSi_yO_z$ hindeuten. Dies wäre bei der Bildung der Silikate aber zu erwarten gewesen, sodass das Fehlen der Signale als Gegenargument gewertet wird. Bei der Kurvenanpassung zum O1s-Signal in Abschnitt 4.5.5.5 werden jedoch Hinweise auf die Bildung einer Zwischenschicht aus SiO_xN_y auf Si gefunden. Diese Hinweise werden durch die Signale D und F der Abbildung 4.47 untermauert, da diese, wie schon erwähnt, auch aus mehreren Signalen bestehen könnten. So fanden Finster et al. für die Bindungsenergie des Si2p-Signals in SiO_xN_y einen Wert von 102,4 eV und in Si_2N_2O einen Wert von 101,9 eV [81]; beide Werte liegen im Bereich der Signale D und F, sind aber zu diesen um mindestens 0,6 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Daher existiert auch die Möglichkeit, dass sich eine weitere Spezies unbekannter Natur unter den Signalen D und F verbirgt, die ebenfalls die Form $SiO_v N_w$ hat $(x, y \neq w, v)$.

Peak	Bindungsenergie [eV]	Literaturwert [eV]	Zuordnung
А	99,0	99,7	Si2p 3/2
В	99,5	100,3	Si2p 1/2
С	108,1	keine	Si2p, Energieverlust
D	103,7	103,5	Si2p in SiO_2
Е	105,9	106,0 [76]	La4d $\frac{3}{2}$ in La_2O_3
F	103,0	102,9 [76]	La4d $\frac{5}{2}$ in La_2O_3

Tabelle 4.15: Signale im Si2p-Signal nach der Thermolyse des Precursors

Position [eV]	FWHM [eV]	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]	Fläche [rel. %]
99,0	1,8	0	100:0	20,1
99,5	2,9	0	100:0	10,1
108,1	3,1	0	100:0	15,8
103,7	4,0	0	100:0	20,8
105,9	2,6	0	100:0	13,3
103,0	3,4	0	100:0	19,9

Tabelle 4.16: Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.47

4.5.5.4 Das La3d-Signal vor und nach der Thermolyse

Die Abbildung 4.48 zeigt eine Multiplot-Übersicht der gemessenen La3d-Signale vor der Thermolyse des Precursors und nach dem Heizen auf 883 K. Es ist ein deutlicher Trend erkennbar, der eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien zeigt. Nachfolgend wird für eine detaillierte Betrachtung für jedes Spektrum eine Kurvenanpassung vorgenommen.

Die Ergebnisse der XPS-Messungen der La3d-Signale werden in [49] ausführlich diskutiert, an dieser Stelle soll nur eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse und eine Vorstellung der verbesserten Kurvenanpassung der Spektren erfolgen. In der Literatur lassen sich keine Daten für die Bindungsenergien der La3d-Signale im $La(NO_3)_3$ finden, daher können hier und in [49] nur Aussagen über die Lage und die Verschiebung der Signale im Vergleich zum metallischen Lanthan gemacht werden. Für das La_2O_3 finden sich sehr viele Literaturangaben, sodass der Erfolg der Thermolyse mit diesen überprüft werden kann.

Die Abbildung 4.49 zeigt ein XPS-Spektrum mit Kurvenanpassung der La3d-Signale vor der Thermolyse. In Tabelle 4.17 werden die über die Kurvenanpassung erhaltenen Signale gezeigt.

Gegenüber dem metallischen Lanthan [84] existiert eine chemische Verschiebung der Signale um ca. 6 eV, was durch die hohe Elektronegativität von Sauerstoff (EN = 3,44 nach Pauling) und Stickstoff (EN = 3,04 nach Pauling) leicht zu erklären ist [49]. Der Abstand der beiden Signale ist mit 16,8 eV in der Literatur angegeben, dieser Abstand konnte bestätigt werden. Das Signalflächenverhältnis wurde mit 2:3 festgelegt. Außerdem ist auch das Ni2p 3/2-Signal (BE = 853,6 eV) gemessen worden (Nickel ist Hauptbestandteil des verwendeten Thermoelements),



Abbildung 4.48: Multiplot-Übersicht der L3d-Spektren vor der Thermolyse des Precursors (blau) und nach dem Heizen auf 883 K (grün)

Peak	Bindungsenergie	Literaturwert	Differenz zur	Zuordnung
	[eV]	[eV] bezogen	Literatur [eV]	
		auf metallisches		
		Lanthan		
А	838,2	832,3 [82]	5,9	La3d $5/2$ in La
В	841,6	835,8 [83]	5,7	La3d $5/2$ in La
С	855,0	849,1 [84]	$5,\!9$	La3d $3/2$ in La
D	858,4	852,6 [84]	$5,\!8$	La3d $3/2$ in La
E	853,6	853,3 [85]		Ni2p 3/2

Tabelle 4.17: Signale im La3d-Signal vor der Thermolyse des Precursors



Abbildung 4.49: XPS-Spektrum des La3d-Signals vor der Thermolyse des $La(NO_3)_3$. Zu sehen ist eine Aufspaltung in das $La3d_2^3$ - und das $La3d_2^5$ -signal, die jeweils durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen noch eine Duplett-Aufspaltung zeigen.

Position [eV]	FWHM [eV]	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]	Fläche [rel. %]
838,2	3,72	0	100:0	31,1
841,6	3,43	0	100:0	28,4
855,0	3,15	0	100:0	17,9
858,4	3,42	0	100:0	21,5
853,6	1,06	0	100:0	1,1

Tabelle 4.18: Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.49



Abbildung 4.50: XPS-Spektrum des La3d-Signale nach der Thermolyse bei 883 K. Im Vergleich mit Abbildung 4.49 sind deutliche Verschiebungen der Signale erkennbar.

das in der Literatur von Conner [85] in metallischem Nickel bei 853,3 eV gefunden wurde. Das Ni2p 1/2-Signal liegt bei Bindungsenergien größer als 870 eV und ist daher im Spektrum nicht vorhanden.

Das XPS-Spektrum nach der Thermolyse ist in Abbildung 4.50 gezeigt. Die nach der Kurvenanpassung erhaltenen Signale sind in Tabelle 4.19 aufgelistet.

Peak	Bindungsenergie [eV]	Literaturwert [eV]	Zuordnung
А	835,1	835,1 [83]	La3d 5/2
В	839,4	839,4	La3d 5/2
С	837,1	837,2 [86]	La3d 5/2 in LaH_2
D	853,6	853,3 [85]	Ni2p 3/2 und $La3d\frac{3}{2}$ in LaH_2
Е	851,8	852,0 eV [87]	La3d 3/2
F	856,0	856,2	La3d 3/2

Tabelle 4.19: Signale im La
3d-Bereich nach der Thermolyse des Precursors bei $883~{\rm K}$

Position [eV]	$\mathbf{FWHM} \ [eV]$	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]	Fläche [rel. %]
835,0	2,8	0	100:0	29,9
839,1	3,0	0	100:0	27,7
837,1	1,2	0	100:0	2,0
853,7	1,7	0	100:0	2,8
851,8	2,8	0	100:0	20,7
856,0	2,6	0	100:0	16,9

Tabelle 4.20: Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.50

Das Ni2p 3/2-Signal (BE = 853,6 eV) ist im Spektrum immer noch vorhanden. Der für Lanthan chrakteristische Abstand beträgt wieder 16,8 eV und das Signalflächenverhältnis wurde wieder mit 2:3 festgelegt. Die für das La3d 5/2-Signal in der Literatur zu findende Bindungsenergie ist 835,1 eV [83], gemessen in La_2O_3 . Für das La3d 3/2-Signal findet sich 852,0 eV [87], gemessen in Lanthan-Samarium-Oxalat. In [87] weisen Varughese et al. außerdem auf die gute Übereinstimmung der für das La3d 3/2-Signal bestimmten Bindungsenergie mit der der oxidischen Spezies (La_2O_3) hin. Damit lassen sich die gemessenen Signale eindeutig dem La_2O_3 zuordnen. Die Zersetzung des Precursors vom Nitrat zum Oxid kann bestätigt werden, die Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien entspricht

den Erwartungen. Darüber hinaus deutet das sehr schwache Signal C mit einer Bindungsenergie von 837,1 eV auf die Bildung von Lanthanhydrid hin, für das Schlapbach et al. eine Bindungsenergie von 837,2 eV angeben [86]. Schlapach et al. stellten XPS-Untersuchungen von LaH_x (x=0, 2,2, 2,9) an und fanden, dass die La3d-Niveaus um 1,3 eV (x=2,2) bzw. 2,9 eV (x=2,9) gegenüber dem metallischen Lanthan (x=0) verschoben sind, nämlich Bindungsenergien von 837,2 eV und 838,7 eV aufweisen. Der hier gefundene, etwas geringere Wert für die Bindungsenergie von 837,1 eV lässt die Bildung des Dihydrids LaH_2 vermuten. Dies könnte durch eine Reaktion des an der Oberfläche des Silizium-Wafers gebundenen Wasserstoffs mit dem Precursor während der Thermolyse entstehen. Wie schon in Abschnitt 4.5.3 erwähnt, desorbiert der Wasserstoff bei 810 K von der Oberfläche. Genau in diesem Temperaturbereich erfolgt die zweite Stufe der Zersetzung des Precursors, sodass der frei werdende Wasserstoff als Reaktionspartner der zweiten Zersetzungsstufe zur Verfügung steht. Nach Schlappach et al. wird das $La3d\frac{5}{2}$ -Signal (4 f^n Final-State-Signal) von einem Satelliten-Signal $(4f^{n+1}$ Final-State-Signal) begleitet, das wegen seiner sehr schwachen Ausprägung nur äußerst schwer aufgelöst werden kann. Das $La3d_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}}$ -Signal des LaH_2 müsste, bei gleichem Abstand zum $La3d_{\frac{3}{2}}$ -Signal des La_2O_3 wie bei den entsprechenden $La3d\frac{5}{2}$ -Signalen, bei einer Bindungsenergie von 853,8 eV messbar sein. Tatsächlich wurde bei 853,7 eV das Signal D gemessen, das als Ni2p 3/2-Signal interpretiert wurde. Vergleicht man allerdings die Signalflächen des Signals bei 853,6 eV (vor der Thermolyse) und 853,7 eV (nach der Thermolyse) fällt sofort auf, das die Signalfläche signifikant größer geworden ist. Dies kann zum Einen auf eine leicht veränderte Probenposition zurück geführt werden, zum Anderen wäre ein zusätzliches Signal an genau dieser Stelle durch das bei der Thermolyse entstandene LaH_2 eine mögliche Erklärung. Weitere Untersuchungen sind hier notwendig um die Entstehung des Lanthanhydrids zu bestätigen oder zu widerlegen.

4.5.5.5 Das O1s-Signal vor und nach der Thermolyse

Die Abbildung 4.51 zeigt eine Multiplot-Übersicht der gemessenen O1s-Signale nach der jeweiligen Zersetzungsstufe des Precursors. Es ist ein deutlicher Trend erkennbar, der eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien zeigt. Nachfolgend wird für eine detaillierte Betrachtung für jedes Spektrum eine Kurvenanpassung



Abbildung 4.51: XPS-Spekta des O1s-Signals vor der Thermolyse (blau), nach dem Heizen auf 773 K (grün) und nach dem Heizen auf 883 K (rot)

vorgenommen.

Die Abbildung 4.52 zeigt das O1s-Signal mit Kurvenanpassung der Probe vor der Thermolyse. Für die Kurvenanpassung wurde das Signal über die Software mit 10 Punkten geglättet und es wurden mögliche Satelliten-Signale über die Software entfernt. Die Kurvenanpassung zeigt vier Signale, die in Tabelle 4.21 aufgelistet sind.

In der Literatur sind keine Vergleichsdaten von XPS-Messungen des Lanthannitrats bekannt. Wie die Tabelle 4.21 zeigt, stammen die O1s-Signale A und B aus dem Sauerstoff des im Precursor gebundenen Kristallwassers. Außerdem wäre eine Reaktion des Siliziums mit dem Precursor zu $LaSi_xO_y$ (BE O1s = 531 eV [91]) möglich, was durch Signal C angezeigt werden könnte. Da aber das Si2p-Signal der entsprechenden Oxidationsstufe nicht vorhanden ist (vgl. Abschnitt 4.5.5.3), kann dies ausgeschlossen werden. Es wird vermutet, dass das Signal durch



Abbildung 4.52: XPS-Spektrum bei RT des O1s-Signals nachdem Lanthannitrat gelöst in 2-Propanol auf die Probe appliziert wurde.

Peak	Bindungs-	Literaturwert [eV]	Zuordnung
	energie [eV]		
А	535,6	535,1 [88]	O1s in H_2O
В	534,8	534,8 [89]	O1s in H_2O
С	530,9	$530,9 \ [90]^a \text{ und } 531 \ [91]^b$	Ols in TaO_X^a
			und $LaSi_xO_y^{\ b}$
D	532,9	532,9 für $Ba(NO_3)_2$ [92]	O1s in Nitraten

Tabelle 4.21: Signale im O1s-Bereich vor der Thermolyse des Precursors

Position [eV]	FWHM [eV]	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]	Fläche [rel. %]
535,6	2,7	0	100:0	50,0
534,8	2,7	0	100:0	20,4
530,9	2,7	0	100:0	8,3
835,9	2,5	0	100:0	21,2

Tabelle 4.22: Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.52

Sauerstoffatome des Tantaloxids erzeugt wird, denn Tantal ist Hauptbestandteil des Probenschlittens. Das O1s-Signal des im 2-Propanol gebundenen Sauerstoff hat laut Literatur [93] eine Bindungsenergie von 538,51 eV. Dieses Signal konnte hier nicht gefunden werden, sodass davon auszugehen ist, dass das Lösungsmittel 2-Propanol im UHV restlos abdampft. Um das O1s-Signal mit anderen Nitraten zu vergleichen, konnten nur Bindungsenergiewerte für $Ba(NO_3)_2$ (BE O1s = 532,9 eV) und $Sr(NO_3)_2$ (BE O1s = 533,0 eV) in der Literatur [92] gefunden werden. Sowohl Strontium als auch Barium haben eine ähnliche Elektronegativität wie Lanthan, daher können die Werte vergleichend herangezogen werden und geben einen Hinweis darauf, dass das Signal mit der Bindungsenergie von 532,9 eV von einem im Nitrat gebundenen Sauerstoffatom stammt.

Die Probe wurde anschließend mit einer Heizrampe von 0.5K/s auf eine Temperatur von ca. 773 K geheizt. Diese Temperatur wurde für 5 Minuten gehalten. Aus Abschnitt 4.3 ist bekannt, dass die Zersetzung des Precursors in zwei Stufen verläuft. Hier soll durch Heizen auf eine Temperatur zwischen den beiden Stufen gezielt das Produkt der ersten Stufe erzeugt und untersucht werden. Auf Abbildung 4.53 ist die Kurvenanpassung des XPS-Spektrums dargestellt. Für die Kurvenanpassung wurde mit 10 Punkten gegelättet, mögliche Satelliten-Signale wurden über die Software entfernt. Die Tabelle 4.21 zeigt die durch die Kurvenanpassung erhaltenen Signale.

Peak	Bindungsenergie [eV]	Literaturwert	Zuordnung
		[eV]	
А	536,4	536,2 [94]	O1s in NO/Al
В	534,3	534,3 [95]	O1s in SiO_2
С	530,8	$530,9$ $[90]^a$ und	Ols in TaO_x^a
		$531 \ [91]^b$	und $LaSi_xO_y^{\ b}$
D	532,1	$532,0$ $[81]^a$ $[96]^b$	O1s in
		und 531,9 $[81]^c$	$SiO_{0,7}N_{0,9}/Si^{a},$
			$SiO_2{}^b$ und
			$Si_2N_2O^c$
Е	528,9	528,8 [97]	O1s in La_2O_3

Tabelle 4.23: Signale im O1s-Signal nach dem Heizen auf ca. 773 K für 5 Minuten

Signal A besitzt die größte Signalfläche und deutet mit seiner Lage (BE = 536,4 eV) darauf hin, dass es sich bei den bei der Thermolyse entstehenden Produkten



Abbildung 4.53: XPS-Spektrum des O1
s-Signals nach Heizen auf ca. 773 K für 5 Minuten.

Position [eV]	FWHM [eV]	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]	Fläche [rel. %]
536,4	3,1	0	100:0	33,0
534,3	2,3	0	100:0	20,3
530,8	2,4	0	100:0	10,2
532,1	2,6	0	100:0	32,4
528,9	2,0	0	100:0	4,0

Tabelle 4.24: Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.53

hauptsächlich um NO (O1s BE = 536.2 eV, vgl. [95]) handelt. Bei oxidischen Oberflächen wäre zu erwarten, dass bei Temperaturen von 883 K kein NO auf der Oberfläche mehr adsorbiert ist. Aus diesem Grund wird vermutet, dass das NO eingeschlossen in Kavitäten oder "Blasen" im Film vorliegt. Das Signal kann außerdem bestätigen, dass, wie schon erwähnt, bei der 2. Stufe der Thermolyse NO als direktes Reaktionsprodukt entsteht. Das Signal B (BE = 534.3 eV) zeigt die Bildung von SiO_2 (BE = 534,3 eV, vgl. [95]) an und lässt die Bildung einer Zwischenschicht vermuten. Signal C (BE = 530.8 eV) könnte erneut durch Sauerstoffatome des Tantaloxids erzeugt werden, die Möglichkeit der Entstehung einer Verbindung der Form $LaSi_xO_y$, bei der Yamamoto et al. [91] eine Bindungsenergie des O1s-Signals von 531 eV gefunden haben, wurde bereits verworfen. Signal D (BE = 532.1 eV) könnte die Bildung des Hauptreaktionsprodukts der Thermolyse NO (BE O1s = 532,0 eV, vgl. [94]) und die Bildung einer Zwischenschicht aus SiO_2 (BE O1s = 532,0 eV, vgl. [95]) bestätigen. Signal E (BE = 528,9 eV) zeigt eindeutig an, dass der Precursor sich teilweise schon über das $LaO(NO_3)$ hinaus zum La_2O_3 (BE O1s = 528,8 eV, vgl. [97]) zersetzt hat.

Die Probe wird mit einer Heizrampe von 0, 5K/s auf eine Temperatur von 883 K gebracht und 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Diese Temperatur liegt oberhalb der Zersetzungstemperatur, sodass zu erwarten ist, dass sich der Precursor vollständig zum Lanthanoxid zersetzt. Mit der XPS-Messung und der Kurvenanpassung in Abbildung 4.54 soll dies überprüft werden. Satellitensignale wurden über die Software entfernt, für die Kurvenanpassung wurde das Spektrum mit 10 Punkten geglättet.

Die Tabelle 4.25 zeigt, dass Signal A (BE = 534,1 eV) mit der zweitkleinsten Signalfläche von einem Sauerstoffatom im SiO_2 (BE O1s = 534,3 eV, vgl. [95]) stammt. Es scheint sich die Vermutung zu bestätigen, dass durch das Heizen der Probe eine Schicht aus Silizium-Oxid ausgebildet wird. Signal B (BE = 532,1 eV) könnte anzeigen, dass die gasförmigen Reaktionsprodukte mit dem Si-Substrat zu Silizium-Stickstoff-Verbindungen reagieren. Denkbar ist hier die Ausbildung einer Zwischenschicht an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem Precursor. Signal C (BE = 530,9 eV) wird wieder als O1s-Signal des Sauerstoffs im Tantaloxid eingeordnet. Die hohe Intensität dieses Signals nach dem Heizen auf 883 K könnte ein Hinweis darauf sein, dass bei den hohen Temperaturen das Tantal



Abbildung 4.54: XPS-Spektrum des O1s-Signals nach Heizen der Probe auf ca. 883 K für 5 Minuten

Peak	Bindungsenergie [eV]	Literaturwert	Zuordnung
		[eV]	
А	534,1	534,3 [95]	O1s in SiO_2
В	532,1	532,1 [81] [96]	O1s in
		und 531,9 [81]	$SiO_{0,7}N_{0,9}/Si,$
			SiO_2 und
			Si_2N_2O
С	530,9	530,9 [90] und	$O1s$ in TaO_x und
		531 [91]	$LaSi_xO_y$
D	528,6	528,8 [97]	O1s in La_2O_3
Е	525,9	keine	unbekannt

Tabelle 4.25: Signale im O1s-Signal nach Heizen der Probe auf ca. 883 K für 5 Minuten

Position [eV]	FWHM [eV]	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]	Fläche [rel. %]
534,1	2,3	0	100:0	10,3
532,1	2,1	0	100:0	32,6
530,9	2,0	0	100:0	29,8
528,6	2,4	0	100:0	22,3
525,9	2,1	0	100:0	4,9

Tabelle 4.26: Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.54

des Probenschlittens durch den bei der Thermolyse entstehenden Sauerstoff eine ausgeprägtere Oxidschicht ausbildet. Signal D (BE = 528,6 eV) lässt sich nur zum La_2O_3 (BE O1s = 528,8 eV, vgl. [97]) zuordnen und lässt vermuten, dass die gewünschte Zersetzung stattgefunden hat. Das Signal E konnte in der einschlägigen Literatur und in den zugänglichen Datenbanken nicht gefunden werden. Sofern es sich um ein O1s-Signal handelt, ist es gegenüber den restlichen Signalen deutlich zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Dies würde anzeigen, dass in der chemischen Umgebung der das Signal erzeugenden Sauerstoffatome stark elektronenspendende Gruppen/Atome vorhanden sein müssen. Auf die Untersuchung dieses Signals wird in weiteren Messungen detailliert eingegangen werden müssen, da es ein Hinweis auf die Bildung weiterer Reaktionsprodukte sein kann. Darüber hinaus ist vom La_2O_3 bekannt, dass es stark hygroskopisch ist und mit Wasser zum $La(OH)_3$ reagiert. Denkbare wäre daher eine Reaktion mit dem Restwasser in der UHV-Kammer, was mit den hier erzielen Ergebnissen allerdings nicht bestätigt werden kann, da in den verfügbaren Datenbanken keine Literaturwerte des O1s-Signals im $La(OH)_3$ vorhanden sind.

Zusammenfassen kann gesagt werden, dass eine Zersetzung des Precursors zum La_2O_3 stattgefunden hat. Die bei der Thermolyse entstehenden Produkte reagieren scheinbar teilweise mit dem Substrat zu Silizium-Stickstoff-Verbindungen und der die Oberfläche passivierende Wasserstoff scheint eine Reaktion mit dem Lanthan des Precursors zum Lanthanhydrid einzugehen. Außerdem bildet sich Siliziumoxid in Form von SiO_2 .

4.5.5.6 Das N1s-Signal vor und nach der Thermolyse

Obwohl das N1s-Signal einen guten Sensitivitätsfaktor größer als der des Kohlenstoffs besitzt, konnte in der Mehrzahl der Messungen das N1s-Signal in den XPS-Spektren *nicht* gefunden werden. Dennoch sollen hier zwei Spektren vor und nach der Thermolyse gezeigt werden.

Die Abbildung 4.55 zeigt ein XPS-Spektrum des N1s-Signals vor der Thermolyse. Das Signal liegt nur 200 Counts über dem Rauschen, ist aber dennoch gut zu identifizieren. Satelliten-Signale wurden per Software entfernt und das Spektrum wurde mit 10 Punkten geglättet. Die Tabelle 4.27 gibt einen Überblick.

Peak	Bindungs-	Literaturwert	Zuordnung
	energie $[eV]$	[eV]	
А	409,6	408,0 [98]	N1s in $NaNO_3$
		394,8 [99]	N1s in 4-(4-methyl-2-
			pyridylazo)benzene-
			1,3-diol
		417,1 [100]	N1s in $[NF_4][BF_4]$

Tabelle 4.27: N1s-Signal vor Heizen der Probe auf ca. 883 K für 5 Minuten

Position [eV]	$\mathbf{FWHM} \ [eV]$	Asym. [%]	Gauß:Lorentz [%]	Fläche [rel. %]
409,6	2,5	0	100:0	100,0

Tabelle 4.28: Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.55

Über die Kurvenanpassung wird die Lage des Signals bei 409,6 eV ermittelt. In der Literatur findet man das N1s-Signal über einen sehr großen Energiebereich verteilt. In der organischen Verbindung 4-(4-methyl-2-pyridylazo)benzene-1,3-diol fanden Kudo et al. [99] das N1s-Signal bei 394,8 eV, während in der Verbindung $[NF_4][BF_4]$ das N1s-Signal bei 417,1 eV gefunden wurde [100]. Für $La(NO_3)_3$ existieren in der Literatur keine Vergleichsdaten, in den Verbindungen (ebenfalls Nitrate) $NaNO_3$ und NH_4NO_3 wird für das N1s-Signal eine Energie von 408,0 eV gemessen [98] [101]. Die leichte Verschiebung des Signals zu höheren Bindungsenergien gegenüber z.B. dem Natriumnitrat ist durch die etwas höhere Elektronegativität des Lanthans gegenüber dem Natrium gut zu erklären.

Auf dem Spektrum in Abbildung 4.56 ist ersichtlich, dass kein N1s-Signal mehr vorhanden ist und somit von einer vollständigen Zersetzung des $La(NO_3)_3$ zum La_2O_3 ausgegangen werden kann. Da das N1s-Signal jedoch in der Mehrzahl der Fälle nicht gemessen werden konnte, muss dieses Ergebnis kritisch betrachtet und darf nicht als Beweis gewertet werden.

4.5.5.7 Winkelabhängige XPS-Messungen zur Schichtdickenbestimmung - ARXPS

Winkelabhängige XPS-Messungen sollen für die Bestimmung der Schichtdicke des La_2O_3 -Film herangezogen werden. Dabei ist zu beachten, dass verlässliche Aussagen mit Hilfe dieser Methode nur möglich sind, wenn ein geschlossener Film

=



Abbildung 4.55: XPS-Spektrum des N1s-Signals vor der Thermolyse.



Abbildung 4.56: XPS-Sektrum des N1s-Signals nach der Thermolyse auf 883 K. Es ist kein Signal mehr erkennbar, das sich vom Rauschen abhebt.



Abbildung 4.57: Multiplot der winkelabhängigen XPS-Spektren. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme des Si2p-Signals bei 99,8 und 99,3 eV.

mit möglichst glatter Oberfläche vorliegt. Andernfalls kann es zu Effekten kommen, die die Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung signifikant beeinflussen. Bei sehr rauhen Oberflächen können verschiedene Austrittswinkel der Photoelektronen relativ zum Detektor dazu führen, dass die Photoelektronen mal durch einen "Berg" und mal durch ein "Tal" aus der Probe austreten. Dies würde jeweils eine untschiedliche Schichtdicke suggerieren und damit das Ergebnis erheblich beeinträchtigen. Eine sehr ausführliche Diskussion dieser Problematik findet sich in [102] und in [30].

Die Abbildung 4.57 zeigt einen Multiplot von bei verschiedenen Winkeln aufgenommenen XPS-Spektren. Im Bereich von 99,3 bis 99,8 eV befinden sich die Signale von Si2p3/2 und Si2p5/2. Diese Signale werden bei zunehmenden Winkeln erkennbar schwächer, bis sie bei einem Winkel von 66° im Rauschen verschwinden. Bei einer sehr glatten Oberfläche würde dies auf einen geschlossenen Film hindeuten, aber ein sehr rauher, nicht vollständig geschlossener Film (vgl. Vollmer-Weber-Wachstum) könnte ebenfalls die Abschwächung der Signale bei größer werdenden Winkeln erklären. Über die Software wird eine Kurvenanpassung der Signale vorgenommen, um die Signalflächen als Maß für die Signalintensitäten bei der Schichtdickenbestimmung zu verwenden.

Mit den aus dem Spektrum aus Abbildung 4.58 erhaltenen Intensitäten wurde



Abbildung 4.58: Spektren des Si2p-Signals unter zwei verschiedenen Winkeln (0° und 40°) aufgenommen. Deutlich ist eine Abnahme der Signalintensität erkennbar, die Lage der Signale verschiebt sich um ca. 0,5 eV.

mit der Gleichung 3.14 die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im La_2O_3 abgeschätzt und mit Gleichung 3.12 eine Schichtdickenbestimmung durchgeführt. Dafür wurden die folgenden Werte aus [103] verwendet:

$$\begin{split} M_{La_2O_3} &= 325, 51 \frac{g}{mol} \\ N_A &= 6, 022 \cdot 10^{23} \\ \rho_{La_2O_3} &= 6, 51 \frac{g}{cm^3} \end{split}$$

Man erhält eine Schichtdicke von 3,2 nm. Bei der bestimmten Schichtdicke auf dem Si-Substrat handelt es sich um die Gesamtschichtdicke. Wie die in Abschnitt 4.5.5.5 geäußerten Vermutungen nahe legen, könnte zwischen dem Substrat und dem Film aus La_2O_3 eine Zwischenschicht entstanden sein, die aus Siliziumoxid und Silizium-Stickstoff-Verbindungen bestehen könnte. Daher ist zu erwarten, dass die via XPS bestimmte Schichtdicke größer ausfällt als die in Abschnitt 4.5.6 gemessene, da diese ausschließlich die Lanthan beinhaltende Schicht berücksichtigt. Die Berechnungen ergeben allerdings eine Schichtdicke von 3,2 nm, was deutlich unter den in Abschnitt 4.5.6 gemessenen Werten liegt. Dieses Ergebnis spricht für die Annahme, dass es sich um einen Film mit großer Oberflächenrauhigkeit handelt. Der per XPS ermittelte Wert ist über die Probenfläche gemitteltet und gibt keine Aussage über Schwankungen in der Schichtdicke innerhalb dieser Fläche. Es ist also davon auszugehen, dass die Probe sowohl Bereiche mit einer Schichtdicke von unter 3,2 nm als auch von deutlich über diesem Wert liegenden Schichtdicke besitzt. Allerdings wird in [102] und [30] gezeigt, dass bei Filmen mit gewisser Oberflächenrauhigkeit größere Schichtdicken mit einer stärkeren Gewichtung in die Berechung der mittleren Schichtdicke eingehen als kleine Schichtdicken. Die mittlere Schichtdicke ergibt sich somit nach Gleichung 4.1.

$$\overline{d}' = \frac{1}{x_0} \cdot \int_0^{x_0} \frac{d(x')e^{-d(x')/\lambda}}{\int_0^{x_0} e^{-d(x)/\lambda} dx} dx'$$
(4.1)

Nach dieser Annahme ergibt die Schichtdickenbestimmung via XPS bei rauen Filmen einen Wert, der näher an den maximalen als an den minimalen Schichtdicken liegt. Mit anderen Worten: Die durch die XPS-Signale bestimmte Schichtdicke ist systematisch größer als die wahre geometrische Schichtdicke des Films. Diese Abweichung ist abhängig vom Grad der Rauigkeit der Oberfläche. Dies muss beim Vergleich mit durch andere Methoden bestimmten Schichtdicken berücksichtigt werden.

Zur Überprüfung des Ergebnisses wurde außerdem der Winkel bestimmt, unter dem das Si2p-Signal vom Rauschen nicht mehr zu unterscheiden ist. Da bei einem Winkel von mehr als 66° zwischen Probennormalen und Analysator keine Photoelektronen des Si2p-Signals mehr in den Analysator gelangen (vgl. Abbildung 4.57), lässt sich unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen im La_2O_3 über einfache trigonometrische Beziehungen (siehe Gleichung 3.15) leicht die Schichtdicke berechnen, die dafür mindestens notwendig ist. Man erhält eine notwendige *Schichtdicke von 3,9 nm*, dieses Ergebnis bestätigt im Rahmen der Messgenauigkeit die zuvor angewendete Methode.

Die Ergebnisse der winkelabhängigen Schichtdickenbestimmung können wie folgt zusammengefasst werden: Die mittlere Schichtdicke wird mit den Winkel 0° und 40° zu 3,2 nm berechnet. Bei großen Winkeln (> 66°) verschwindet das Si2p-Signal vollständig, mit diesem Winkel wird eine Schichtdicke von 3,9 nm berechnet. Beide Methoden liefern ein nahezu übereinstimmendes Ergebnis, was sich allerdings von denen anderer Methoden unterscheidet (vgl. Abschnitt 4.5.6 und 4.5.8). Dieser Widerspruch kann aufgelöst werden, wenn man von einer sehr rauen Oberfläche ausgeht. Dies wird in den Abschnitten 4.5.8 und 4.5.7 genauer untersucht und bestätigt.

4.5.6 Cross-sectional-TEM-Imaging

Abbildung 4.59 zeigt den Querschnitt einer Probe, auf deren Oberfläche ein Film aus Lanthan-Nitrat mit dem Dip-Verfahren abgeschieden wurde. Die Lösung hatte eine Konzentration von $c_{La(NO_3)_3}=0,001 \text{ mol/L}$. Anschließend erfolgte eine Zersetzung des Lanthan-Nitrats durch Heizen der Probe in Schutzgas-Atmosphäre auf eine Temperatur von 973 K. Auf der Abbildung ist zu erkennen, dass sich ein unregelmäßiger, nicht geschlossener Film auf der Probenoberfläche gebildet hat, der eine maximale Dicke von 8 nm aufweist. Außerdem wird deutlich, dass der Film sich aus mehreren, aneinander gereihten "Inseln" zusammen setzt, die verschieden große Abstände zueinander aufweisen; diese Abstände variieren zwischen 1 und 10 nm. Eine mögliche Erklärung für die Abstände zwischen den Inseln wäre ein

Schrumpfungseffekt (Entfernung des Kristallwassers beim Heizen), wie man ihn z.B. vom Eintrocknen von Lehmböden kennt, sog. Trocknungsrisse. Im Querschnitt würde der nicht parallel und in verschiedenen Winkeln zur Schnittkante verlaufende Riss unterschiedlich große Abstände zwischen den Inseln erzeugen. Eine andere mögliche Erklärung wäre, dass bei der Zersetzung des $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ sich die gasförmigen Produkte (siehe Abschnitt 4.5.4) an bestimmten Stellen im Film blasenförmig sammlen und beim Verlassen des Films Löcher in diesem hinterlassen. Die hier gemessene maximale Schichtdicke deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.5.5.7. Außerdem bestätigt die Abbildung 4.59 die in Abschnitt 4.5.5.7 gemachte Annahme, dass es sich um einen Film mit stark schwankender Schichtdicke handelt, der eine große Oberflächenrauhigkeit aufweist. Die Abbildung 4.60 zeigt die gleiche Probe wie Abbildung 4.59, aufgenommen jedoch im TEM-Modus. Im Vergleich zum STEM-Modus ist der Kontrast zwischen der Kohlenstoffschicht, dem Si-Bulk und der abgeschiedenen Schicht sehr viel stärker und es ist zu erkennen, das die "Inseln" auf der Probenoberfläche zu "schweben" scheinen. Dies kann einereits ein durch falsche Fokussierung und eine zum Elektronenstrahl nicht richtig ausgerichtete Probe verursachtes Bildartefakt sein, andererseits kann dies auch als Bildung einer Zwischenschicht gedeutet werden, was durch die XPS-Untersuchungen schon vermutet wurde. Es müssen hier weitere Untersuchungen angestellt werden, um Klarheit über das Vorhandensein einer Zwischenschicht und deren Dimensionen zu erlangen.

Um den Film bzw. dessen Bruchstücke genauer zu analysieren, wurde im STEM-Modus ein EDX-Mapping eines ausgewählten Bereichs der Films durchgeführt. Die rote Umrandung in Abbildung 4.61 markiert den untersuchten Bereich. Das EDX-Spektrum in der gleichen Abbildung zeigt, dass im untersuchten Bereich eindeutig Lanthan nachweisbar ist. Außerdem sind Silizium, Gallium, Sauerstoff und Kohlenstoff in diesem Bereich vorhanden. Die Anwesenheit dieser Elemente kann leicht erklärt werden, Silizium ist sehr wahrscheinlich durch Redeposition während der Präparation der Lamelle mit dem FIB in diesen Bereich gelangt. Da der FIB mit Gallium-Ionen arbeitet, lagern sich diese teilweise in das bearbeitete Material ein. Kohlenstoff wird vom FIB von oben nach unten über die gesamte Lamelle verschleppt.

Die Abbildung 4.62 zeigt ein Cross-sectional-TEM-Image, das mit dem 200 kV TEM der Firma *JEOL* an der Universität Osnabrück gemacht wurde. Es ist


Abbildung 4.59: Cross-sectional-STEM Image eines gedipten Wafers nach anschließendem Heizen unter Schutzgas auf eine Temperatur von 973 K mit einer Heizrampe von 0,5 $\frac{K}{s}$. Die erhaltene La₂O₃-Schicht hat eine Dicke von ca. 8 nm. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.



Abbildung 4.60: Querschnitt der gleichen Probe wie in Abbildung 4.59, jedoch im TEM-Modus. Gut zu erkennen ist hier, dass die "Inseln" auf der Probenoberfläche zu "schweben" scheinen. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.



Abbildung 4.61: Cross-sectional-STEM-Image mit EDX-Spektrum des markierten Bereichs. In der ca. 10 nm dicken Schicht lässt sich Lanthan eindeutig nachweisen. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$. Heizrampe: 0,5 $\frac{K}{s}$ auf eine Temperatur von 873 K.

gut zu erkennen, dass sich drei Schichten auf dem Si-Substrat befinden. Die obersten beiden Schichten bestehen aus Pt, das je nach Abscheidebedingungen (eBeam oder FIB) einen unterschiedlich starken Kontrast liefert. Die darauf folgende Schicht könnte aus dem gewünschten La₂O₃ bestehen. Diese Schicht hat eine Dicke von ca. 10 nm, was sehr gut zu den bisherigen Ergebnissen der Proben mit gleicher Applikationsmethode und Konzentration der Precursorlösung $(c_{La(NO_3)_3}=0,001 \ mol/L)$ passt. Da das TEM der Universität Osnabrück nicht über einen STEM-Modus mit EDX verfügt, konnte leider kein analytischer Nachweis des Lanthans erfolgen. Wegen mangelnder Kristallinität der Probe konnten in der Hochauflösung leider keine Netzebenen dargestellt werden. Dies war jedoch bei einer anderen Probe möglich, die nach dem gleichen Verfahren mit gleichen Parametern hergestellt wurde. Die Abbildung 4.63 zeigt eine hochauflösende TEM-Aufnahme, auf der die Netzebenen des Kristallgitters gut erkennbar sind. Der Abstand der Netzebenen gibt Hinweise darauf, ob es sich um die gewünschte Substanz handelt. In diesem Fall zeigte ein Vergleich des gemessenen Abstands von ca. 0,3 nm mit aus der Röntgendiffraktometrie bekannten Werten aus [104] von 0,297981 nm vom 101-Signal, dass es sich um La₂O₃ der hexagonalen Struktur handeln kann.

Sowohl im TEM- als auch im STEM-Modus gibt die auf der Oberfläche befindliche Schicht gegenüber der Pt-Schutzschicht nur einen mäßigen Kontrast, sodass bei den folgenden TEM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 4.64) vor der Präparation der Lamelle eine Kohlenstoffschicht mit einer Dicke von einigen hundert Nanometern auf die Oberfläche aufgedampft wurde. Dazu wurde die Probe in einer speziellen Apparatur ca. 1 cm entfernt von einem Kohlefaden fixiert und der Kohlefaden mittels elektrischem Strom zum Durchglühen gebracht. Der dabei verdampfte Kohlenstoff kondensiert teilweise auf der Probenoberfläche und bildet die gewünschte, kontrastgebende Schicht.

Das Cross-Sectional-TEM-Image in Abbildung 4.64 zeigt den Querschnitt einer Probe, die in eine Lösung mit der Konzentration $c_{La(NO_3)_3}=0,001 \ mol/L$ getaucht und anschließend im UHV mit 0,5 $\frac{K}{s}$ auf 883 K geheizt wurde. Bei der Auswahl des Bereichs, aus dem die Lamelle geschnitten wird, kann nicht unterschieden werden, ob Unebenheiten oder offensichtliche Löcher in der Oberfläche vorhanden sind, da die Kohlenstoffschicht dieses verdeckt. Der Bereich wird zufällig ausgewählt und wie auf der Abbildung erkennbar ist, enhält nur ein kleiner Bereich ("Insel")



Abbildung 4.62: Auf der Lamelle sind verschiedene Schichten zu erkennen: Die schwarze und die darauf folgende graue Schicht bestehen aus Platin, die sich anschließende dunkle Schicht könnte aus La₂O₃ bestehen. Der endgültige Nachweis hierfür steht aber noch aus. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ L; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.



Abbildung 4.63: Hochauflösendes Cross-sectional-TEM-Images einer Probe. Die Netzebenen des Kristallgitters sind teilweise gut erkennbar. Zwischen dem gefundenen La_2O_3 und der Pt-Schutzschicht scheint sich auch eine Zwischenschicht zu befinden. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, $c = 0,001 \frac{mol}{L}$.



Abbildung 4.64: In sehr gutem Kontrast zu der weissen Kohlenstoffschicht ist in der Bildmitte eine "Insel" zu erkennen. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$. Thermolyse mit mit 0,5 $\frac{K}{s}$ auf 883 K.



Abbildung 4.65: Im EDX-Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass die "Insel" Lanthan enthält. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, $c = 0,001 \frac{mol}{L}$.

der Lamelle eine Beschichtung durch den Precursor. Der überwiegende Teil der Oberfläche ist nicht beschichtet (außer mit Kohlenstoff). Die Dicke der Beschichtung beträgt nur wenige Nanometer und auch hier scheint sich die Bildung einer Zwischenschicht zwischen Beschichtung und Si-Bulk anzudeuten.

Das EDX-Spektrum in Abbildung 4.65 kann eindeutig nachweisen, dass die Insel Lanthan enthält. Die Abbildung 4.66 zeigt ein Cross-sectional-STEM-Image einer Probe, die ebenfalls in eine Precursor-Lösung mit der Konzentration $c_{La(NO_3)_3} =$ 0,001mol/L getaucht und dann anschließend unter Schutzgasatmosphäre geheizt wurde. Die Abbildung zeigt deutlich, dass auch hier nur ein kleiner Bereich der Oberfläche beschichtet wurde und dass dieser Bereich Lanthan enthält. Bereiche links und rechts neben dem Berg enthalten keine Spuren von Lanthan, sodass hier offensichtlich kein Precursormaterial auf der Oberfläche abgeschieden wurde.

Die vergrößerte Darstellung der gleichen Probe ist in Abbildung 4.67 gezeigt. Mit dieser Analyse kann gezeigt werden, dass das auf der Oberfläche abgeschiedene



Abbildung 4.66: Auf der Abbildung ist eine Struktur auf der Oberfläche der Probe erkennbar, die Lanthan beinhaltet. Die EDX-Spektren in einigem Abstand zeigen, dass dort kein Lanthan vorhanden ist.



Abbildung 4.67: Die Abbildung zeigt die Struktur auf der Oberfläche von Abbildung 4.66 in der Vergrößerung. Aus den EDX-Spektren wird deutlich, dass sich das Precursormaterial auf der Oberfläche abscheidet und beim Heizen der Probe nicht in das Si-Substrat wandert.

Precursormaterial während des Heizens der Probe auf der Oberfläche verbleibt und nicht in das Si-Substrat einwandert. Da diese Aufnahme ohne Kontrastverstärkung durch eine aufgedampfte Kohlenstoffschicht entstanden ist, muss ein direkter optischer Vergleich zur in Abbildung 4.64 gezeigten Messung krisitsch gesehen und darf nicht überbewertet werden.

4.5.7 Rasterkraftmikroskopie - AFM

Da für die Anwendungen in der Halbleiterindustrie ein dünner und homogener Film notwendig ist, ist die Topographie der Filmoberfläche genauso interessant wie dessen innere Struktur. Da die in Abschnitt 4.5.6 vorgestellen TEM-Bilder immer nur einen sehr kleinen "Ausschnitt" der gesamten Probe zeigen, soll die Oberflächentopographie der Filme vor und nach der Thermolyse mit Hilfe des AFM untersucht werden. Die nachfolgend vorgestellten AFM-Aufnahmen wurden im Rahmen der Diplomarbeit [57] angefertigt. Auf der Abbildung 4.69 ist zu sehen, dass die Filmoberfläche nach der Thermolyse eine große Rauigkeit aufweist. Die erkennbare Struktur der Oberfläche bestätigt die Vermutung aus Abschnitt 4.5.6, nach der der Film rissig zu sein scheint und nicht vollkommen geschlossen ist. Hier sind die Risse und die Rauigkeit noch stärker ausgeprägt, weil die Probe mit einer Precursorlösung von höherer Konzentration $(c_{La(NO_3)_3} = 0, 01 \frac{mol}{L})$ benetzt wurde. Das in der Abbildung eingezeichnete Linienprofil 1 ist in Abbildung 4.70 dargestellt. Diese bestätigt die rauhe Oberfläche des Films und zeigt ein Inselwachstum auf der Probenoberfläche an. Die Höhen der Inseln sind erkennbar verschieden und reichen von 5 nm bis zu 15 nm, was durchaus mit den Ergbnissen der TEM-Untersuchungen überein stimmt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass hier eine zehnfach erhöhte Konzentration der Precursorlösung verwendet wurde. Die Abbildung 4.68 hingegen zeigt eine Probenoberfläche, die in eine Precursorlösung der Konzentration $c_{La(NO_3)_3} = 0,001 \frac{mol}{L}$ getaucht wurde. Der Vergleich der beiden Abbildungen deutet auf ein Inselwachstum auf der Probenoberfläche hin. Dies würde jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen der TEM- und XPS-Messungen stehen, nach denen sich schon bei der niedrigeren Konzentration des Precursors ein fast geschlossener Film ausbildet. Der Widerspruch kann nur aufgelöst werden, wenn man davon ausgeht, dass sich zuerst ein wenige Monolagen dicker, nicht ganz vollständig geschlossener Film auf der Oberfläche ausbildet, auf dem die in

den AFM-Aufnahmen und in den Abbildungen 4.64 bis 4.67 erkennbaren Inseln wachsen. Dieses Wachstum vom Typ Stranski-Kastranov (vgl. Abschnitt 4.5.1) ist zu erwarten, da die Gitterkonstante des La_2O_3 deutlich größer ist als die des Si(111)-Substrats. Weitere AFM-Untersuchungen der Filme *vor* der Thermolyse müssen klären, ob die Entstehung der Inseln durch das Heizen der Probe beeinflusst wird.



Abbildung 4.68: AFM-Aufnahme eines Si-Waferstücks, das in eine Precursorlösung (2-Propanol) mit $c_{La(NO_3)_3} = 0,001 \frac{mol}{L}$ getaucht und unter Schutzgas mit einer Heizrampe von 0,5 $\frac{K}{s}$ auf 973 K geheizt wurde.

4.5.8 Rastertunnelmikroskopie - STM

4.5.8.1 Einleitung

Grundsätzlich handelt es sich bei den untersuchten Filmen um sehr gute Isolatoren, sodass STM-Untersuchungen nur möglich sind, wenn es sich um sehr, sehr dünne Filme handelt, durch die ein messbarer Tunnelstrom fließen kann. Dies widerspricht zunächst dem in der Motivation dieser Arbeit genannten Einsatzzweck der Materialien, aber gerade deshalb können die STM-Untersuchungen Hinweise auf die Beschaffenheit und elektrischen Eigenschaften der Film liefern; Lässt sich auch auf relativ dicken Filmen sehr einfach ein Tunnelkontakt herstellen, sind die



Abbildung 4.69: AFM-Aufnahme eines Si-Waferstücks, das in eine Precursorlösung (2-Propanol) mit $c_{La(NO_3)_3} = 0,01 \frac{mol}{L}$ getaucht und unter Schutzgas mit einer Heizrampe von 0,5 $\frac{K}{s}$ auf 973 K geheizt wurde.



Abbildung 4.70: Darstellung des Linienprofiles aus Abbildung 4.69.

elektrischen Eigenschaften der untersuchten Filme für das mögliche Anwendungsgebiet so noch nicht geeignet. Alle nachfolgend dargestellten STM-Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.5.8.2 Untersuchungen der auf der H-terminierten Siliziumoberfläche abgeschiedenen Filme

Ergänzend zu den bereits vorgestellten AFM-Untersuchungen sollen hier die Ergebnisse der STM-Untersuchungen präsentiert werden. Die Messungen wurden von Ahlf [105] durchgeführt und bisher nicht veröffentlicht. Die Abbildung 4.71 zeigt, dass auch im STM "Inseln" von gleicher Größe wie bei den AFM-Untersuchungen beobachtet auf der Probenoberfläche festgestellt werden können. Im Gegensatz zu den AFM-Ergebnissen (vgl. Abbildung 4.68) erscheinen die Inseln hier deutlich unregelmäßig und sind nicht scharf gegen die Umgebung abgegrenzt. Sehr wahrscheinlich ist dies auf die höhere Auflösung des STM zurück zu führen. Durch die geringere Auflösung des AFM werden die Bilder dort "geglättet". Die Linie 1 markiert einen Bereich, der in Abbildung 4.72 als Linienprofil grafisch dargestellt ist. Aus dieser grafischen Darstellung ist abzulesen, dass die betreffende Insel eine Höhe von ca. 5 nm und eine Länge von ca. 100 nm aufweist. Die 3D-Darstellung dieses Bereichs der Probe in Abbildung 4.73 verdeutlicht, dass hier drei relativ hohe Inseln auf einer sehr rauen Oberfläche wachsen. Die Inseln bilden kein Plateau am höchsten Punkt sondern laufen eher spitz zusammen. Die für Silizium typischen Stufen sind ansatzweise bis kaum erkennbar und werden durch den rauen Oberflächenfilm überlagert.

Auf der Abbildung 4.74 sind ebenfalls zwei etwas größere Inseln erkennbar, durch die ein Linienprofil gelegt wurde, das mit Linie 1 markiert ist (vgl. Abbildung 4.75). Der Durchmesser der Inseln beträgt ungefähr 260 nm und 180 nm, die Höhe beträgt ungefähr 6-7 nm und 5-6 nm. Die 3D-Darstellung in Abbildung 4.76 zeigt allerdings, dass die beiden vermessenen Inseln von zwei weiteren am Bildrand weit überragt werden, die eine Höhe von über 20 nm aufweisen.

STM-Untersuchungen eines anderen Bereichs der gleichen Probe zeigten, dass dieser anders als die übrigen Bereiche wenig rau zu sein scheint und den Eindruck eines geschlossenen Films erweckt (siehe Abbildung 4.77). In der 3D-Darstellung (vgl. Abbildung 4.79) des Bereichs sind ebenfalls einige spitz herausragende Inseln



Abbildung 4.71: Auf dem STM-Bild zeigt sich eine ähnliche Struktur mit Inseln wie auf den AFM-Bildern.



Abbildung 4.72: Darstellung des Linienprofiles aus Abbildung 4.71.



Abbildung 4.73: STM-Bild als 3D-Darstellung, auf der die herausragenden Inseln sehr deutlich erkennbar sind.



Abbildung 4.74: Die STM-Aufnahme zeigt mehrere Inseln auf der Probenoberfläche mit Höhen von 5 bis 7 nm. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.



Abbildung 4.75: Darstellung des Linieprofils aus Abbildung 4.74. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$. Heizrampe: 0,5 $\frac{K}{s}$ auf eine Temperatur von 883 K.



Abbildung 4.76: 3D-Darstellung der STM-Aufnahme aus Abbilung 4.74. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.

erkennbar, die aber aus einem eher flachen Film herauswachsen. In der Mitte des gescannten Bereichs befindet sich ein "Loch", dessen Entstehung nicht eindeutig erklärt werden kann. Durch das Loch wird ein durch die Linie 1 markiertes Linienprofil gelegt, dass in Abbildung 4.78 grafisch dargestellt ist. Dieses Profil erlaubt es nun, die Schichtdicke des Films auf der Oberfläche abzuschätzen. Diese beträgt ca. 13 nm bis 15 nm. Da diese Schichtdicke deutlich über der mit XPS und TEM gemessenen liegt, lässt sich vermuten, dass die dünneren Filme (d < 10 nm) eher raue Oberflächen ausbilden und mit wachsender Schichtdicke (d \geq 13 nm) eine zunehmend glattere Oberfläche gebildet wird. Auf dem Boden des Lochs sind ebenfalls deutlich Inseln zu erkennen, die, gemessen vom Boden des Lochs, eine maximale Höhe von 7,5 nm erreichen.



Abbildung 4.77: STM-Bild der Probe mit gekennzeichnetem Bereich für das Linienprofil. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.

Die STM-Untersuchungen in Abbildungen 4.80 und 4.81 zeigten, dass dort ein gleichmäßig rauer Film entstanden ist, aus dem in den gescannten Bereichen *keine* auffallend großen Inseln wachsen. Im Unterschied zur in den Abbildungen 4.74 bis 4.79 untersuchten Probe wurde hier die Precursorlösung über dip-coating auf die Probe appliziert. Besonders die 3D-Darstellung zeigt gut, dass es sich um einen äußerst rauen Bereich auf der Probe handelt, auf dem keinerlei Stufen des Silizium-



Abbildung 4.78: Darstellung des Linieprofils aus Abbildung 4.77. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.



Abbildung 4.79: 3D-Darstellung der STM-Aufnahme aus Abbildung 4.77. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.



Abbildung 4.80: STM-Bild des auf der Oberfläche abgeschiedenen Films. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.



Abbildung 4.81: STM-Bild in 3D-Darstellung. Deutlich ist die Rauhigkeit des Films erkennbar. "Inseln" sind in diesem Bereich nicht zu erkennen. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.

Substrats erkennbar sind. Die durch die XPS-Messungen gemachten Vermutungen hinsichtlich der Rauhigkeit der Filme können auch hier sehr gut bestätigt werden. Die Rauigkeit des Films beträgt RMS = 0,736 nm, die Höhenverteilung hat ihr Maximum bei 1,937 nm.

Kapitel 5

Diskussion der Ergebnisse und Zusammenfassung

5.1 Diskussion der Ergebnisse

Während die Ergebnisse bezüglich der Präparation der H-terminierten und der reinen Si-7x7-Oberfläche sehr gut mit der Literatur übereinstimmen und wenig Raum für Interpretationen offen lassen, sind die Ergebnisse der XPS- und STM/AFM-Untersuchungen zwar in Einklang zu bringen, es sind jedoch Möglichkeiten für andere Erklärungen vorhanden. Für eine detailliertere Untersuchung der Zersetzung des Precursors im UHV und eventueller Nebenreaktion, die zur Ausbildung einer Zwischenschicht zwischen Si-Substrat und dem La_2O_3 führen könnten, sind weitere XPS-Untersuchungen notwendig. Insbesondere muss eine genaue Betrachtung der Zwischenstufe der Zersetzung, des Oxidnitrats $LaONO_3$, über die La3d- und Si2p-Signale erfolgen. Die Bildung einer Zwischenschicht hat sich zwar sowohl über die XPS- als auch über die TEM-Untersuchungen angedeutet, diese konnte aber nicht zweifelsfrei nachgewiesen, geschweige denn analysiert werden. Außerdem konnten zwar über die XPS-Untersuchungen und die nachfolgenden Kurvenanpassungen die Lagen der verschiedenen Signale bestimmt werden, jedoch ist über das schlechte Signal-Rauschen-Verhältnis diese Kurvenanpassung mit einem großen Fehler behaftet. Um die Lagen der Signale und damit die elektronische Struktur der Verbindung exakt bestimmen zu können, muss das Signal-Rauschen-Verhältnis erheblich verbessert werden. Dieses ungünstige

Verhältnis ebenso hauptsächlich dafür verantwortlich, dass eine Bestimmug der Stöchiometrie des Precursors vor der Thermolyse und der abgeschiedenen Schicht nach der Thermolyse nicht sinnvoll durchgeführt werden konnte.

Um die Möglichkeiten der cross-sectional-TEM-Untersuchungen besser auszuschöpfen, ist die Herstellung qualitativ besserer TEM-Lamellen notwendig. Die gezeigten TEM-Bilder sind von guter Qualität, jedoch konnten die Möglichkeiten, die ein hochauflösendes TEM bietet nicht vollständig ausgenutzt werden. Generell ist die Präparation einer TEM-Lamelle mittels eines FIB eine sehr geeignete Methode, die qualitativ hochwertige Lamellen mit kristalliner Struktur zur Ausrichtung am Elektronenstrahl liefern kann. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit aber vielfach Lamellen mit amorpher Struktur produziert wurden, war eine Ausrichtung zum Elektronenstrahl und damit die Verwe´ndung des Hochauflösungsmodus des TEM nicht möglich. Außerdem ist bei fehlender Ausrichtung zum Elektronenstrahl nicht sichergestellt, dass die gemessenen Schichtdicken der Realität entsprechen, da durch Verkippungen der Lamelle andere Schichtdicken suggeriert werden können. Ebenso können somit durch nicht in der Fokusebene liegende Kanten der Schichten Artefakte erzeugt werden, die das Vorhandensein weiterer Zwischenschichten vortäuschen.

5.2 Zusammenfassung

Bevor die Ergebnisse zusammengefasst werden, sei vorweg gesagt, dass diese Arbeit überwiegend den vorbereitenden Charakter einer Machbarkeitsstudie für die verschiedenen beschriebenen Applikationsmethoden des Precursors hat. Es handelt sich um die erste Arbeit auf diesem Gebiet. Auch in der Literatur ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt kein gleichartiges Verfahren für die Abscheidung dünner Selten-Erd-Oxid-Filme bekannt. Aus diesem Grund wurden die erhalten Ergebnisse bisher nicht veröffentlicht, sondern für eine Patenschrift gesammelt und am 23.06.2008 als Patentanmeldung an der Deutsche Patent- und Markenamt in München verschickt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Erkenntnisse gewonnen und bekannte Ergebnisse reproduziert und verfeinert. Diese sollen nun zusammengefasst werden:

In den Vorversuchen konnte erfolgreich die in der Literatur beschriebene Präparation der Si(111)-Oberfläche zur Entfernung der Oxid-Schicht und zur H- Terminierung reproduziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine modifizierte Präparation mit Ammoniumsulfit eine Reoxidation der Oberfläche während das Präparation vermeiden kann und zu einer vollständigeren H-Terminierung führt. Es wurden verschiedene Applikationsmethoden der Precursor-Lösung auf die Probe getestet und untersucht. Dabei wurde deutlich, dass sich sowohl die dropcast-Methode als auch die dip-coating-Methode für die Herstellung dünner Filme auf der Probe eignen. Auch die Applikation mit Hilfe der Liquid-Dosing-Unit wurde untersucht, die genauen Details finden sich im Abschnitt 4.2.4.1. Die Thermolyse des Precursors nach der Applikation auf die Oberfläche wurde sowohl im UHV als auch unter Schutzgas durchgeführt. Die von der Oberfläche gemachten STM-Untersuchungen konnten zeigen, dass bei beiden Herstellungsverfahren ein Film mit rauer Oberfläche entsteht. Diese Ergebnisse konnten durch AFM-Untersuchungen bestätigt werden. Außerdem zeigte sich, dass bei der Verwendung von Precursor-Lösungen mit niedriger Konzentration ein Inselwachstum auf einem sehr dünnen, nicht ganz vollständig geschlossenem Film auftritt. Die Inseln bedecken die Oberfläche nicht vollständig. Bei zehnfach erhöhter Konzentration des Precursors zeigte sich, dass die Oberfläche vollständig von Inseln bedeckt ist. Die maximale Höhe der Inseln konnte über STM- und AFM-Untersuchungen bestimmt werden und steht in guter Übereinstimmung mit den durch Cross-Sectional-TEM-Untersuchungen bestimmten Höhen bzw. Schichtdicken. Weitere TEM-Untersuchungen bestätigten das gefundene Inselwachstum und konnten im STEM-Modus über EDX-Analysen darstellen, dass die auf der Oberfläche der Probe abgeschiedenen Schichten Lanthan beinhalten. Die Schichtdicken variieren zwischen wenigen Nanometern bis hin zu knapp 10 nm dicken Inseln. Eine einwandfreie stöchiometrische Bestätigung der Zusammensetzung des Films als La_2O_3 gelang per EDX jedoch nicht. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnte allerdings bestätigen, dass durch das Heizen der Probe eine Zersetzung der Precursors stattfand. Dies wurde vor allem an der Verschiebung des La3d-Peaks deutlich. Wie an den Spektren gezeigt wurde, erfolgt eine Verschiebung durch die veränderte chemische Umgebung hin zu höheren Bindungsenergien, was durch die direkte Bindung zum stark elektronegativen Sauerstoff im Oxid verursacht wird. Außerdem zeigten die TDS-Untersuchungen als Hauptprodukt der Thermolyse NO, was auf eine Zersetzung des Nitrats schließen lässt. In guter Übereinstimmung mit TGA-Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass die Zersetzug des Precursors

in zwei Stufen verläuft. Ob die Zwischenstufe, das Oxidnitrat, ohne Reste zum Oxid zersetzt wurde und die Filme vollständig aus La_2O_3 bestehen konnte noch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden.

Kapitel 6

Ausblick

6.1 Verwendung anderer Precursor-Materialien

Das Wachstum weiterer Selten-Erd-Oxide soll unter Anwendung der gleichen Applikationsverfahren untersucht werden. Grundsätzlich sollen hierzu weiterhin die Nitrate als gut lösliche Vorstufe dienen, auch wenn andere Vorstufen denkbar sind. Besonders interessant wird der Vergleich zwischen den aus Nitraten mit Kristallwasser und den aus wasserfreien Nitraten (beispielsweise als Alkoholat) gewachsenen Filmen sein. Es wurden bereits erste Vorversuche mit Neodymnitrat als THF-Komplex $(NdNO_3 \cdot 6THF)$ unter Verwendung der LDU unternommen. In diesen Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass sich der Precursor sehr gut in THF löst und anschließend mit der LDU auf die Probe appliziert werden kann. Nachfolgende XPS-Untersuchungen konnten eindeutig Neodym auf der Probe identifizieren (siehe Anhang, Abbildung 7.1). Die in dieser Arbeit beschriebenen analytischen Verfahren müssen auf die durch andere Precursor abgeschiedenen Filme angewendet werden.

Die Entstehnung der in Abschnitt 4.5.6 angesprochenen Lücken zwischen den Inseln des auf der Oberfläche untersuchten Films soll weitergehend geklärt werden. Um die geäußerten Hypothesen zu überprüfen kann das wasserfreie Nitrat als Precursor verwendet werden. Sollte es sich um die vermuteten Schrumpfungsrisse handeln, besteht die Möglichkeit über einen Austausch der Liganden diese Risse zu beeinflussen und den Film homogener zu gestalten.

6.2 Abscheidung von Filmen mit diskret wählbarer Schichtdicke

Sollten sich die dielektrischen Eigenschaften der Filme als ausreichend für die von Halbleiterindustrie gedachten Anwendungen herausstellen, ist es unbedingt erforderlich die Schichtdicke der Filme zu variieren und diskret einstellen zu können. Um dies zu erreichen, müssen je nach Applikationsmethode die entsprechenden Parameter verändert werden.

6.2.1 drop-cast- und dip-coating-Applikation

Bei der Applikation der Precursor-Lösung durch das drop-cast-Verfahren oder durch dip-coating der Probe kann jeweils die Konzentration des Precursors in der Lösung verändert werden. Beim drop-cast-Verfahren ist außerdem das Volumen der applizierten Precursor-Lösung sehr einfach und genau einstellbar und kann verändert werden. Um beim dip-coating-Verfahren eine Änderung des aufgebrachten Volumens herbei zu führen, wäre der Einsatz eines Spin-Coaters denkbar. Bei beiden Verfahren ist es außerdem möglich, die Applikation mehrfach zu wiederholen, um Schicht-auf-Schicht-Wachstum des Films zu erhalten.

6.2.2 Applikation durch die LDU

Grundsätzlich kann auch bei Verwendung der LDU die Konzentration des Precursors in der Lösung verändert werden. Analog zu den zuvor genannten Verfahren kann auch hier durch Variation der Pulslänge das applizierte Volumen verändert werden. Je nach dem ob nur ein einziger oder mehrere Pulse verwendet werden, kann auch hier ein Schicht-auf-Schicht-Wachstum erhalten werden.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Charakterisierung der dielektrischen Eingenschaften der abgeschiedenen Filme

Um nachvollziehbar zu machen, warum eine Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften notwendig ist und in welchem Zusammenhang die elektrische Feldkonstante der Materialien mit anderen charakteristischen Größen steht, sollen nachfolgend kurz die Grundlage der Elektrostatik und -dynamik zusammengefasst werden. Anschließend werden zwei Methoden beschrieben, mit denen die Charakterisierung erfolgen könnte. Die Vor- und Nachteile der Methoden sollen dabei herausgestellt werden.

7.1.1 Allgemeine Grundlagen der Elektrostatik und der Elektrodynamik

Die Wechselwirkungen zwischen zeit- und ortsabhängigen elektrischen und magnetischen Feldern und Potenzialen werden allgemein durch die vier Maxwellschen Gleichungen beschrieben:

$$div\vec{B}(\mathbf{r},t) = 0 \tag{7.1}$$

$$rot\vec{E}(\mathbf{r},t) + \frac{\partial B}{\partial t} = 0$$
 (7.2)

$$divD = \rho(\mathbf{r}, t) \tag{7.3}$$

$$rot\vec{H} - \frac{\partial D}{\partial t} = \vec{j}(\mathbf{r}, t)$$
 (7.4)

Mit

$$j(\mathbf{r}, t) = Stromdichte,$$

 $\rho(\mathbf{r}, t) = Ladungsdichte,$
 $\vec{B}(\mathbf{r}, t) = magnetisches Feld$

und

$$\vec{E}(\mathbf{r},t) = elektrisches Feld.$$

Die ersten beiden Gleichungen besagen, dass sich sowohl das Magnetfeld $\vec{B}(\mathbf{r},t)$ als auch das elektrische Feld $\vec{E}(\mathbf{r},t)$ als Gradienten eines Vektorfeldes $\vec{A}(\mathbf{r},t)$ und eines skalaren Potenzials $\phi(\mathbf{r},t)$ schreiben lassen.

$$\vec{B}(\mathbf{r},t) = rot\vec{A}(\mathbf{r},t) \tag{7.5}$$

$$\vec{E}(\mathbf{r},t) = -\Delta\phi - \frac{\partial A}{\partial t}$$
(7.6)

Durch die Eichinvarianz wird festgelegt, dass die Eintransformierten wieder exakt das gleiche Potenzial ergeben. Die dazugehörige Beziehung zwischen den Maxwellgleichungen lässt sich leicht aus diesen herleiten und wird Kontinuitätsgleichung genannt:

$$div\vec{j} + \dot{\rho} = 0 \tag{7.7}$$

Sie besagt, dass Ladungsträger nicht plötzlich entstehen oder Ladungen anwachsen können, sondern dass Veränderungen der Ladung nur durch einen Ladungsstrom durch die begrenzenden Randflächen möglich sind. Im Falle von ruhenden Ladungen bzw. geladenen Körpern geht man vom elektrodynamischen Fall zum elektrostatischen Fall über. Für die auf eine Ladung oder geladenen Körper wirkende Kraft gilt

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} \tag{7.8}$$

Durchdringt das elektrische Feld \vec{E} einen Isolator, kommt es zu einer Verschiebung der Ladungsträger und in deren Folge zu einer Polarisation, die ein elektrisches Feld $\vec{E'}$ bewirkt, das dem Feld \vec{E} entgegengerichtet ist. Im Falle von Leitern (z.B. Metalle) kommt es zu einer völligen Auslöschung des äußeren Feldes \vec{E} durch das induzierte Feld $\vec{E'}$, man spricht vom "Faradayschen Käfig".

Bei dem elektrischen Feld \vec{E} handelt es sich hier um ein Vektorfeld, dessen Stärke proportional zur Anzahl der Ladungen Q und umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes ist. Es gilt:

$$\vec{E} \propto Q$$
 (7.9)

$$\vec{E} \propto \frac{1}{r^2} \tag{7.10}$$

Der Proportionalitätsfaktor ist die elektrische Feldkonstante ϵ , die im englischen Sprachraum sehr häufig als "k" oder " κ " bezeichnet wird.

Um den Wert dieser Konstanten zu bestimmen muss die *Poisson*-Gleichung aus dem Gaußschen Gesetz hergeleitet werden. Das Gaußssche Gesetz beschreibt die Abhängigkeit des Flusses eines elektrischen Feldes durch eine Oberfläche von der Stärke der von der Oberfläche eingeschlossenen Ladung. Es gilt:

$$\int \vec{E} d\vec{A} \propto Q = \int \rho dV \tag{7.11}$$

Durch den Integralsatz von Gauß werden Fluss und Divergenz eine beliebigen eklekrischen Feldes miteinander verknüpft:

$$\int \vec{E}d\vec{A} = \int \nabla \vec{E}dV \tag{7.12}$$

Daraus ist sofort eine Proportionalität zwischen Raumladungsdichte ρ und der

Divergenz des elektrischen Feldes $\nabla \vec{E}$ ersichtlich. Da ein elektrisches Feld auch als Gradient eines elektrischen Potenzials beschrieben werden kann, gilt weiterhin:

$$\vec{E} = -\nabla\phi \tag{7.13}$$

Hieraus folgt nun sofort die Poisson-Gleichung, die besagt, dass die Divergenz des elektrischen Feldes gleich der negativen Rotation des elektrischen Potenzials ist:

$$\nabla \vec{E} = -\nabla \nabla \phi = -\Delta \phi \tag{7.14}$$

Aus Gleichung 7.14 folgt:

$$\epsilon = -\frac{\rho(r)}{\Delta\phi(r)} \tag{7.15}$$

James Clerk Maxwell sagte theoretisch den Wert für ϵ im Vakuum (= ϵ_0 , allgemeine elektrische Feldkonstante) voraus, der 1854 von Wilhelm Weber und Rudolf Kohlrausch experimentell bestätigt wurde. Außserdem leitete Maxwell die Beziehung zwischen der elektrischen Feldkonstante und der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ab:

$$c_0^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \tag{7.16}$$

mit $\mu_0 = magnetische Feldkonstante$

Die relative elektrische Feldkonstante ϵ_r ist in einem linearen und isotropen Medium ein Skalar und es gilt die folgende Beziehung:

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} \tag{7.17}$$

mit $\vec{D} = elektrische Flussdichte$

Für ein anisotropes Medium gilt, dass \vec{D} nicht unbedingt in die Richtung von \vec{E}

zeigen muss. Daher wird ϵ_r zu einem Tensor zweiter Stufe:

$$c_0^2 = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \epsilon_0 \vec{E}$$
(7.18)

Typischerweise zeigen Einkristalle ein anisotropes, lineares Verhalten.

Aus den gezeigten Zusammenhängen ist erkennbar, dass eine Bestimmung der elektrischen Feldkonstanten über verschiedene Wege möglich ist. Eine sehr einfache Methode ist die Bestimmung der Kapazität eines Kondensators bekannter Dimensionen, der die abgeschiedenen Schichten als Dielektrikum nutzt. Über die bekannte Beziehung

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \tag{7.19}$$

kann die elektrische Feldkonstante leicht bestimmt werden.

7.1.2 Methoden der Charakterisierung

Unabhängig von ihrer Reinheit und Rauigkeit müssen die abgeschiedenen Filme bestimmte Anforderungen bezüglich ihrer elektrischen und dielektrischen Eigenschaften erfüllen. Die Filme müssen elektrisch untersucht und charakterisiert werden um Eigenschaften wie ihre elektrische Feldkonstante, ihre Bandlücke, ihr Leckstromverhalten etc. zu bestimmen. Für diese Messungen sind prinzipiell verschiedene Verfahren denkbar, die sich in Aufwand und Güte unterscheiden. Das am meisten verwendete Verfahren zur Bestimmung der Leckströme arbeitet mit einer flächig auf den zu untersuchenden Film aufgedampften Pt-Elektrode und einer rückseitigen elektrischen Kontaktierung der Probe. Über diese Elektroden können verschiedene Spannungen angelegt werden, sodass in Abhängigkeit der Spannung der Leckstrom durch den Film gemessen werden kann. Da der Leckstrom von der Fläche der Elektrode abhängig ist, muss die Fläche der aufgedampften Pt-Elektrode bekannt sein. Bei dieser Messmethode wird der Leckstrom integrativ über die Elektrodenfläche gemessen und aufsummiert. Um eine lokale Leckstromanalyse zu bekommen, kann ein Raster-Kraft-Mikroskop (AFM) verwendet werden. Wird das AFM im sog. Contact-Mode mit einer elektrisch leitenden

Spitze betrieben, ist es möglich durch Anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Probe den jeweiligen Leckstrom am Ort der AFM-Spitze zu messen und so eine räumliche Verteilung der Leckstromintensitäten zu bekommen.

Eine andere Methode zum Messen der Leckströme besteht in der Verwendung eines AFM im sog. "Contact Mode" mit einer elektrisch leitfähigen Spitze und einem Femtoamperemeter (= CAFM = Conductive Force Atomic Microscopy), vgl. [106]. Bierwagen et al. konnten mit CAFM-Messungen an 20 nm dicken $(ZrO_2)_{0.8}(Al_2O_3)_{0.2}$ -Filmen zeigen, dass eine starke Korrelation zwischen Kristalliten in dem ansonsten amorphen Film und lokalen Leckstrombereichen besteht. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass 80% des Gesamtenleckstroms durch den Film durch weniger als 50% der Leckstrombereiche fließt. Damit ist ein sehr kleiner Bruchteil des Films für das gesamte Leckstromverhalten verantwortlich.

7.2 XPS-Messungen an Neodymnitrat als THF-Komplex

Erste Versuche zur Abscheidung von Neodymnitrat wurden bereits durchgeführt. Wie das XPS-Spektrum in Abbildung 7.1 zeigt, sind die Nd3d-Signale sehr deutlich im Übersichtsspektrum erkennbar, da sie einen hohen Sensitivitätsfaktor haben. Ob sich durch Neodymnnitrat als Precursor ähnlich dünne Oxidschichten wie mit Lanthannitrat abscheiden lassen, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

7.3 Liste der vermessenen Proben



Abbildung 7.1: Übersichtsspektrum einer mit Neodymnitrat belegten Probe

Bezeichnung	Behandlung	Bemerkungen
P071204	HF-ätzen nach Literatur. Probe	XPS-Scan der Probe am
	war 8 Minuten 54 Sekunden an	04.12.2007 und 05.12.2007:
	Luft vor dem Einschleusen ins	Kein SiO_2 auf der Probe.
	UHV.	
P080114b	HF-ätzen nach Literatur. Probe	XPS-Scan der Probe am
	war 6 Minuten 30 Sekunden an	14.01.2007: O1s-Peak domi-
	Luft vor dem Einschleusen ins	nant, Probe vom Greifer in
	UHV.	UHV-Kammer gestürzt.
P080115	HF-ätzen nach Literatu. Probe	XPS-Scan der Probe am
	war 6 Minuten 30 Sekunden an	15.01.2008: Kein SiO_2 auf
	Luft vor dem Einschleusen ins	der Probe.
	UHV.	
P080130a	HF-ätzen verändert: 1 Minute 20	XPS-Scan der Probe am
	Sekunden. Probe war 8 Minuten	30.01.2008: Kein SiO_2 auf
	an Luft vor dem Einschleusen ins	der Probe.
	UHV.	

Tabelle 7.1: Liste der verwendeten Proben
Literaturverzeichnis

- Wilk, G., Wallace, R., and Anthony, J. Journal of Applied Physics 89, 5243–5275 (2001).
- [2] Leskelä, M. and Ritala, M. Journal of Solid State Chemistry 171, 170–174 (2003).
- [3] Ono, H. and Katsumata, T. Appl. Phys. Lett. 78, 1832–1834 (2001).
- [4] Schumacher, M., Baumann, P., and Seidel, T. Chem. Vap. Deposition 12, 99–108 (2006).
- [5] Niinistö, L., Päiväsaari, J., Niinistö, J., and Putkonen, M. Phys. Stat. Sol. 201(7), 1443–1452 (2004).
- [6] Hausmann, D., Kim, E., Becker, J., and Gordon, R. Chem. Mater 14, 4350–4358 (2002).
- [7] Alam, M. and Green, M. Journal of Applied Physics 98, 016101 (2005).
- [8] Yokoyama, Y., Ishii, H., and Nakajima, A. Journal of Applied Physics 95, 536–542 (2004).
- [9] Puurunen, R. L. Journal of Applied Physics 95, 4777–4786 (2004).
- [10] Biercuk, M., Monsma, D., Marcus, C., Becker, J., and Gordon, R. Appl. Phys. Lett. 83, 2405–2407 (2003).
- [11] Cheng, R., Hyoungsub, H., McIntyre, P., and Bent, S. F. Chem. Mater. 17, 536–544 (2005).

- [12] Niiniströ, J., Putkonen, M., Niiniströ, L., Kukli, K., Ritala, M., and Leskelä, M. Journal of Applied Physics 95, 84–91 (2004).
- [13] Nakajima, A., Kidera, T., Ishii, H., and Yokoyama, S. Appl. Phys. Lett. 81, 2824–2826 (2002).
- [14] Kim, Y., Koo, J., Han, J., Choi, S., Jeon, H., and Park, C. Journal of Applied Physics 92, 5443–5447 (2002).
- [15] Putkonen, M. and Niinistö, L. Journal of Materials Chemistry 11, 3141–3147 (2001).
- [16] Putkonen, M., Sajavaara, T., Johansson, L., and Niinistö, L. Chem. Vap. Deposition 7, 44–50 (2001).
- [17] Chen, R., Kim, H., McIntyre, P., Porter, D., and S.F. Bent, S. F. Appl. Phys. Lett. 86, 191910 (2005).
- [18] Niiniströ, J., Putkonen, M., and Niinistö, L. Chem. Mater 16, 2953–2958 (2004).
- [19] Leskelä, M. and Ritala, M. Thin Sol. Films 409, 138–146 (2002).
- [20] Leskelä, M. and Ritala, M. Angew. Chem. 115, 5706–5713 (2003).
- [21] Päiväsaari, J., Putkonen, M., and Niinistö, L. Thin Sol. Films 472, 275–281 (2005).
- [22] Agustin, M., Bersuker, G., Foran, B., Boatner, L., and Stemmer, S. JOUR-NAL OF APPLIED PHYSICS 100, 024103 (2006).
- [23] Frank, M. M., Chabal, Y. J., and Wilk, G. Applied Physics Letters 82(26), 4758–4760 (2003).
- [24] Lee, H., Lee, Y., Hong, Y., and Ko, K. Appl. Sur. Sci. 228, 244–249 (2004).
- [25] Fissel, A., Elassar, Z., Kirfel, O., Bugiel, E., Czernohorsky, M., and Osten, H. Journal of Applied Physics 99, 074105 (2006).
- [26] Martin, A. *IEEE IRW* **98** (2006).

- [27] Bae, C., Krug, C., and Lucovsky, G. JOURNAL OF VACUUM SCIENCE
 & TECHNOLOGY A 22(6), 2379–2383 NOV-DEC (2004).
- [28] Maitra, K., Frank, M., Narayanan, V., Misra, E., and Cartier, J. Journal of Applied Physics 102, 114507 (2007).
- [29] Robertson, J. Report of Progress in Physics 69, 327–396 (2006).
- [30] Neuendorf, S. Röntgenphotoelektronenspektroskopische und infrarotspektroskopische Untersuchungen an Platin-Cobalt-Oberflächenlegierungen. Dissertation, Universität Oldenburg, (2006).
- [31] Winkler, A. Untersuchungen der Deposit-Substrat-Wechselwirkungen und des Oxidationsverhaltens von Nanopartikeln auf einem oxidischen Träger am Beispiel der Systeme Ni/Al₁₀O₁₃/NiAl(100) und Ge/Al₁₀O₁₃/NiAl(100). Dissertation, Universität Oldenburg, (2005).
- [32] Necke, M. Untersuchungen von Gold und der Zersetzung von Goldprecursorn auf Silizium-Oberflächen zur Abscheidung in EBiD-Verfahren. Dissertation, Universität Oldenburg, (2008).
- [33] Young, R., Ward, J., and Scire, F. The Review of Scientific Instruments 43, 999 ff. (1972).
- [34] Wiesendanger, R. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications. Cambride University Press, (1994).
- [35] Wertheim, G., DiCenzo, S., and Youngquist, S. Phys. Rev. Lett. 51, 2310– 2313 (1983).
- [36] Mason, M. Phys. Rev. B 27, 748–762 (1983).
- [37] D. Briggs, M. P. S. Practical Surface Analyses Volume 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. JOHN WILEY & SONS Ltd., (1990).
- [38] Seah, M. and Dench, W. Surface and Interface Analysis 1, 2–11 (1979).
- [39] Ehrlich, G. Adv. Catal. Rel. Subj. 14, 255–427 (1963).
- [40] Redhead, P. Vacuum 12, Issue 203 (1962).

- [41] King, D. Surf. Sci. 47, Issue 384 (1975).
- [42] Menzel, D. Applied Physics 4, 101–142 (1975).
- [43] Petermann, L. Progress in Surface Science 1, 2–61 (1972).
- [44] Ertl, G. and Küppers, J. Low energy electron and surface chemistry. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1985).
- [45] Wood, E. Journal of Applied Physics **35**, 1306–1312 (1964).
- [46] Schowalter, L. and Fathauer, R. CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci 15, 1026 ff. (1989).
- [47] Takayanagi, K. and Tanishiro, Y. Phys. Rev. B 34, 1034–1040 (1986).
- [48] Mönch, W. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Springer-Verlag, Heidelberg, (1993).
- [49] Ahlf, M. Diplomarbeit, Universiät Oldenburg, (2008).
- [50] Viernow, J., Lin, J., Petrovykh, D., Leibsle, F., Men, F., and Himpsel, F. Applied Physics Letters 72, 948–950 (1998).
- [51] Zalm, P., van den Berg, J., van Berkum, J., Bailey, P., and Noakes, T. Applied Physics Letters 76, 1887–1889 (2000).
- [52] Comfort, J. H., Garverick, L., and Reif, R. Journal of Applied Physics 62, 3388–3397 (1987).
- [53] Bean, J., Becker, G., Petroff, P., and Seidel, T. Journal of Applied Physics 48, 907–913 (1977).
- [54] Kern, W. and Puotinen, D. A. *RCA Rev.* **31**, 187 ff. (1970).
- [55] Kato, H., Taoka, T. T., and Nishikata, S. Japanese J. Appl. Phys. 46(9A), 5701–5705 (2007).
- [56] Houston, M. and Maboudian, R. J. Appl. Phys. 78(6), 3801–3808 (1995).
- [57] Skibitzki, O. Diplomarbeit, Universität Oldenburg, (2008).

- [58] Mayer, J., Gianuzzi, L. A., Kamino, T., and Michael, J. MRS Bulletin 32, Single Issue (2007).
- [59] Rubanov, S. and Munroe, P. Journal of Microscopy **214**, 213–221 (2004).
- [60] Wang, S., Wang, W., and Qian, Y. Thin Sol. Films **372**, 50–53 (2000).
- [61] Kukli, K., Ritala, M., Pore, V., Leskelä, M., Sajavaara, T., Hegde, R., Gilmer, D., Tobin, P., Jones, A., and Aspinall, H. Chem. Vap. Deposition 12, 158–164 (2006).
- [62] Kim, B., Ko, M., Lee, E., Hong, M., Jeon, Y., and Park, J. Journal of the Korean Physical Society 49, 1303–1306 (2006).
- [63] Aspinall, H., Gaskell, J., Williams, P., Jones, A., Chalker, P., Marshall, P., Smith, L., and Critchlow, G. Chem. Vap. Deposition 10, 13 ff. (2004).
- [64] No, S., Eom, D., Hwang, C., and Kim, H. Journal of Applied Physics 100, 024111 (2006).
- [65] Lippert, G., Dabrowski, J., Melnik, V., Sorge, R., Wenger, C., Zaumseil, P., and Müssig, H. Appl. Phys. Lett. 86, 092901 (2005).
- [66] Lichtenwalner, D. J., Jur, J., and Kingon, A. I. Journ. of Appl. Phys. 98, 024314 (2005).
- [67] Ahlers, M. Diplomarbeit, CvO Universität Oldenburg, (2007).
- [68] Kraus, A., Hanbücken, M., Koshikawa, T., and Neddermeyer, H. Analytical and bioanalytical chemistry 374, 688–694 (2002).
- [69] Christ, B. V. Handbook of Monochromatic XPS Spectra, The Elements and Native Oxides. WILEY-VCH, Weinheim, (2000).
- [70] Thornton, J. and Williams, R. *Physika Scripta* **41**, 1047–1052 (1990).
- [71] Christ, B. V. Handbook of Monochromatik XPS Spectra, Semiconductors. WILEY-VCH, Weinheim, (2000).

- [72] Tsai, W., Carter, R., Nohira, H., ant T. Conard, M. C., Cosnier, V., DeGendt, S., Heynes, M., Petry, J., Richard, O., Vandervorst, W., Young, E., Zhao, C., Meaes, J., Touminen, M., Schulte, W., Garfunkel, E., and Gustafsson, T. *Microelectronic Engineering* 65, 259–272 (2003).
- [73] Himpsel, F., McFreely, F., and Taleb-Ibrahimi, A. Phys. Rev. B 38, 6084– 6096 (1988).
- [74] Klasson, M., Berndtsson, A., Hedman, J., and R. Nyholm, R. N., and Nordling, C. Journal of Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 427–434 (1974).
- [75] Gardella, J., S.A., F., and R.L., C. Appl. Spectrosc. 40 224, 224–232 (1986).
- [76] Rojas, M., Fierro, J., Tejuca, L., and Bell, A. Journal Catal. 41, 41–51 (1990).
- [77] Dev, K. and Seebauer, E. Surface Science 583(1), 80 87 (2005).
- [78] Hubbard, K. and Schlomm, D. J. Mater. Res. 11, 051610 (1996).
- [79] Gutowski, M., Jaffe, J., Liu, C., Stoker, M., Hegde, R., Rai, R., and P.J.Tobin. Appl. Phys. Lett. 80, 1897–1899 (2002).
- [80] Copel, M., Gribelyuk, M., and Gusev, E. Appl. Phys. Lett. 76, 436–438 (2000).
- [81] Finster, J., Klinkenberg, E., and Heeg, J. Vacuum 41, 1586–1589 (1990).
- [82] Schlapbach, L. Sol. State Commun. 38, 117–123 (1981).
- [83] Wagner, C., Naumkin, A. V., Kraut-Vass, A., Allison, J. W., Powell, C. J., and Jr., J. R. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. (1979).
- [84] Moulder, J., Stickle, W., Sobol, P., and Bomben, K. Handbook oft X-Ray-Photoelectron Spectroscopy; Perkin-Elmer Corporation-Physical Electronics Division. Eden Prairie (USA), (1992).
- [85] Conner, G. Journ. of Vacuum Sci. and Technol. 15, 343–347 (1978).

- [86] Schlapbach, L., Osterwalder, J., and Siegmann, H. Journ. of the less-common Metals 88, 291–297 (1982).
- [87] Varughese, J., Ittyachen, M., and Raju, K. Bull. Mater. Sci. 20, 1059–1068 (1997).
- [88] Schulze, P., Shaffer, S., Hance, R., and Utley, D. J. Vac. Sci. Technol. A 1, 97–99 (1983).
- [89] Russat, J. Surf. Interface Anal. 11, 414–420 (1988).
- [90] Thomas, J. and Hammer, L. J. Electrochem. Soc. 136, 2004–2010 (1989).
- [91] Yamamoto, T., Izumi, Y., Hasimoto, H., Oosawa, M., and Sugita, Y. Japanese J. Appl. Phys. 45, 6196–6202 (2006).
- [92] Vasquez, R. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom 56, 217–240 (1991).
- [93] Siggel, M. and Thomas, T. J. Electron Spectrosc. Relat. Phemon. 48, 101–116 (1989).
- [94] Pashutski, A. and Folman, M. Surf. Sci. 216 **395**, 395–408 (1989).
- [95] Kishi, K. and Ikeda, S. Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 341–345 (1973).
- [96] Sprenger, D., Bach, H., Meisel, W., and Gutlich, P. J. Non-cryst. Solids 126, 111–129 (1990).
- [97] Nefedov, V., Gati, D., Dzhurinskii, B., Sergushin, N., and Salyn, Y. Zh. Neorg. Khimii 20, 2307–2314 (1975).
- [98] Lindberg, B. and Hedman, J. Chem. Scr. 7, 155–166 (1975).
- [99] Kudo, Y., Yoshida, N., Fujimoto, M., Tanaka, K., and Toyoshima, I. Bull. Chem. Soc. Jpn. 59, 1481–1486 (1986).
- [100] Rosolovski, V., Nefedov, I., and Sinelnikov, S. Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 7, 1445–1448 (1973).
- [101] Hendrickson, D., Hollander, J., and Jolly, W. Inorg. Chem. 8, 2642 ff. (1969).

- [102] Gunter, P., Gijzeman, O., and Niemantsverdriet, J. Applied Surface Science 115, 342–346 (1997).
- [103] BGIA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. *GESTIS* - *Gefahrstoffdatenbank*, Oktober (2008).
- [104] Mueller-Buschbaum, H. and von Schnering, H. Z. Anorg. Allg. Chem. 340, 232 ff. (1965).
- [105] Ahlf, M. Persönliche Mitteilung, (2008).
- [106] Bierwagen, O., Geelhaar, L., Gay, X., Piesins, M., Riechert, H., Jobst, B., and Rucki, A. Appl. Phys. Lett. 90(23), 232901 JUN 4 (2007).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schemazeichnung eines MOSFET	15
2.1	Die UHV-Kammer im Überblick	23
2.2	Probenhalter ohne Probenschlitten. Hier ist das aus Wolfram be- stehende Filament zur Probenheizung erkennbar. Die Belegung der Pins der Steckerleiste wird in Tabelle 2.2 angegeben.	24
2.3	Probenhalter mit Probenschlitten und Probe. Das Filament zur Probenheizung befindet sich direkt unter dem Probenschlitten und hat einen Abstand von nur wenigen Millimetern zur Probe	24
2.4	Probenschlitten mit Probe und Thermoelement	27
2.5	Probenschlitten mit Probe und Thermoelement. Die Probe (Stück eines Silizium-Wafers) wird von oben in die ausgefräste Versenkung eingelassen, die Fixierung erfolgt über ein Tantal-Klemmblech und das Thermoelement.	27
2.6	Darstellung des Probengreifers mit Kugelschreiber-Federmechanismus am Ende der Transferstange	29
2.7	Probengreifer in vergrößerter Darstellung.	30
2.8	Die Abbildung zeigt den Probentransportkoffer	31
2.9	Schematische Darstellung der Liquid-Dosing-Unit in Anordnung mit dem Probenhalter und der Probe [32]	32
2.10	Liquid Dosing Unit mit z-Shift im Querschnitt[32] \ldots \ldots \ldots	33

3.1	Ein Teilchen (Wellenpaket) läuft von rechts nach links gegen ei-	
	ne Potenzialbarriere. Die Wellenfuntion ist auf beiden Seiten der	
	Barriere von null verschieden.	38
4.1	Seitenansicht der Si(111)-Struktur	61
4.2	Oben: Seitenansicht der DAS-Struktur. Unten: Draufsicht auf die DAS-Struktur. Die 7x7-Einheitszelle ist in zwei dreieckige Unterzel- len geteilt: Einer gefalteten, in der die Silizium Adatome versetzt zu den Plätzen im Volumenkristall sitzen, und einer ungefalteten, in der die Adatome nicht versetzt zum Volumenkristall angeordnet sind	62
4.3	LEED-Aufnahme der Si(111)-7x7-Rekonstruktion bei Raumtemperatur	65
4.4	STM-Aufnahme der Si(111)-7x7-Rekonstruktion bei Raumtemperatur	65
4.5	STM-Bild eines 200 nm x 200 nm großen Bereichs mit perfekten, einatomigen Stufen. Deutlich erkennbar ist, dass die Kanten im- mer durch die Corner-Holes verlaufen. Dies zeigt sehr deutlich der vergrößerte Ausschnitt (40 nm x 70 nm)[50]	67
4.6	STM-Bild eines nach dem Heizzyklus von Viernow im Rahmen dieser Arbeit präparierten Wafers, Kantenlänge beträgt 5 μ m x 5 μ m.	69
4.7	Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 4.6 mit einer Kantenlänge von 100 nm x 100 nm	70
4.8	Das STM-Bild zeigt die Ausbildung von fast parallelen Stufen und Kanten, auf der Probe ist sehr wenig Schmutz zu erkennen. Die Ausbildung der 7x7-Rekonstruktion ist zu erahnen. Die Kantenlänge beträgt 200 nm x 200 nm	71
4.9	Die Vergrößerung mit einer Kantenlänge von 60 nm x 60 nm zeigt Ansatzweise die Ausbildung der 7x7-Rekonstruktion. Die Probe ist in jedem Fall sehr sauber, die Stufen sind nahezu parallel mit wenigen Kinken	72

4.10	XPS-Spektren der Silizium-Probe nach einmaligem Sputtern mit Ar-Ionen. Oben ist das Übersichtsspektrum zu erkennen, dass sehr deutlich den O1s-Peak zeigt. Der Detail-Scan (unten) zeigt die genaue Lage des O1s-Peaks.	74
4.11	Im Übersichtsspektrum des XPS-Scans (oben) ist der O1s-Peak nach dem mehrmaligen Sputten mit Ar-Ionen nicht mehr zu erkennen. Erst im Detail-Scan (unten) ist der O1s-Peak sehr schwach und verrauscht sichtbar.	75
4.12	Schematische Darstellung des Ablaufs der nasschemischen Oberflä- chenpräparation nach [49]	78
4.13	Benetzung eines H-terminierten Wafers mit 10 μ L THF. Beim Abdampfen des THF bilden sich kleine Tröpfchen aus, ein glatter Film auf der Oberfläche konnte nicht beobachtet werden	79
4.14	Benetzung eines H-terminierten Wafers mit 10 μ L 2-Propanol. Obo- wohl der Wafer von einem glatten Film komplett überzogen wird, bleiben beim Abdampfen kleinste Tröpfchen zurück	80
4.15	Benetzung eines H-terminierten Wafers mit 10 μ L Butanol. Das Lösungsmittel dampft sehr langsam und gleichmäßig ab, es bildet sich jedoch kein Film, der den ganzen Wafer überzieht	80
4.16	Benetzung eines Waferstücks mit SiO_2 -Oberfläche mit THF	82
4.17	Benetzung eines Waferstücks mit SiO_2 -Oberfläche mit 2-Propanol.	82
4.18	Benetzung eines Waferstücks mit $SiO_2\text{-}\mathrm{Oberfläche}$ mit Butanol	83
4.19	Benetzung eines Waferstücks mit $SiO_2\mbox{-}Oberfläche mit Wasser.$	83
4.20	Lichtmikroskopische Aufnahme einer über die LDU mit Precursor- Lösung präparierten Glasoberfläche.	87
4.21	3D-Darstellung eines durch die LDU applizierten Precursor-"Flecks" auf einer Glasoberfläche	88
4.22	Druckverlauf aufgetragen über der Zeit nach einem Dosing-Puls von 2 ms Dauer.	90

4.23	Die XPS-Spektren zeigen jeweils eine Übersicht der Probe, oben direkt nach dem Heizen der Probe auf 1523 K und unten nachdem die Probe für ca. 10 Minuten in der Schleuse geparkt wurde	91
4.24	Cross-sectional TEM-Image einer Si-Probe nach dem Test der LDU. Der Abgeschiedene Film ist sehr dick und hat eine schaumartige Struktur.	94
4.25	Die EDX-Analyse zeigt deutlich, dass der Schaum Lanthan beinhaltet. Außerhalb des Films lässt sich Lanthan nicht nachweisen	95
4.26	Auf der Probenoberfläche deponierte Schutzschicht aus Platin $\ .$.	98
4.27	Schematischer Querschnitt der Herstellung einer TEM-Lamelle. Die Größenverhältnisse sind der besseren Darstellbarkeit halber nicht der Wirklichkeit entsprechend.	99
4.28	Die Lamelle wird abwechselnd von beiden Seiten mit dem Ionen- strahl gedünnt. Hierfür erfolgt jeweils eine Kippung der Lamelle um einen Winkel von 1,5° von der Probennormalen weg, um die Lamelle an das Gaußprofil des Ionenstrahls anzupassen. Für die ersten Durchgänge der Dünnung kann noch ein hoher Strom von 3 bis 5 nA verwendet werden.	100
4.29	Die Lamelle wird fast vollkommen aus der Probe frei geschnit- ten und bleibt nur über eine kleine Brücke mit dem Waferstück verbunden, um sie für das weitere Dünnen zu fixieren	101
4.30	Erst wenn die Lamelle vollständig auf ihre endgültige Dicke von ca. 60 bis 80 nm gebracht wurde, wird die Verbindung zum Wafer mit dem FIB durchtrennt und die Lamelle steht frei in der Vertiefung. Hier ist zu erkennen, dass die Lamelle für das TEM noch nicht ausreichend dünn ist, denn das Material der Lamelle erscheint noch sehr dunkel.	101
4.31	TEM-Lamelle nach dem Dünnen mittels FIB vor dem Freischneiden. Auf der Lamelle ist die vorher deponierte Platin-Schutzschicht zu sehen. Dass die Lamelle ausreichend dünn ist, kann an der Aufhellung des Materials der Lamelle im Bild erkannt werden, die Lamelle ist weniger als 80 nm dick.	102

4.32	TEM-Lamelle nach dem Freischneiden mit dem FIB. Die Lamelle wird nur noch von elektrostatischen Coulomb-Kräften in der	
	Vertiefung gehalten.	102
4.33	Glaskapillare im Mikromanipulator unter dem Auflichtmikroskop .	104
4.34	Glaskapillare mit TEM-Grid unter dem Auflichtmikroskop $\ .\ .\ .$	105
4.35	Glaskapillare mit TEM-Grid und Befestigung im Mikromanipulator. Das Objektiv des Auflichtmikroskops ist erkennbar.	105
4.36	TEM-Lamelle auf Kohle/Formvar-Kupfer-Grid bei 100facher Ver- größerung	106
4.37	TEM-Lamelle auf Kohle/Formvar-Kupfer-Grid bei 500facher Ver- größerung	107
4.38	Nach Untersuchung im 80 kV TEM vollkommen zerstörte Lamelle. Deutlich zu erkennen sind riesige Löcher, die durch den Elektro- nenstrahl erzeugt wurden.	108
4.39	Die Lamelle wurde durch den Elektronenstrahl zerstört, hier sind außerdem deutlich "Auswüchse" aus den Resten des Pt-Precursors zu erkennen, die weitere Zerstörungen verursacht haben	108
4.40	TG-Analyse der Zersetzung des Precursors. Die erwartete zweistu- fige Zersetzung (zwischen 673 K und 883 K) ist deutlich erkennbar. Außerdem zeigen die Signale zwischen 343 K und 493 K an, das	110
4 4 4	der Precursor schrittweise Kristallwasser verliert.	112
4.41	DSC-Spektrum des Precursors $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	114
4.42	TD-Spektrum von La $(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ auf Si-Wafer. Die aus der Literatur bekannte mehrstufige Zersetzung konnte gut reprodu- ziert werden. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,0095 $\frac{mol}{L}$.	
	Heizrampe 0,5 K/s	115
4.43	Kurvenanpassung an das Signal des Reaktionsproduktes mit dem Masse/Ladung-Verhältnis 30	116
4.44	XPS-Spektrum des Si2p-Signals eines Si-Wafers mit nativer Oxid- schicht. Deutlich ist das zusätzliche Signal bei 103,5 eV erkennbar.	119

4.45	XPS-Spektrum des Si2p-Signals einer H-terminierten Oberfläche nach der nasschemischen Entfernung der Oxidschicht. Es ist erkenn- bar, dass das für das Siliziumoxid charakteristische Signal bei 103,5 eV fehlt. Das Signalflächenverhältnis wurde mit 2:1 festgelegt	120
4.46	XPS-Spektrum des Si2p-Signals einer mit Precursor belegten Probe vor der Thermolyse. Neben den beiden Si2p-Signalen (A und B) sind auch Si2p-Satelliten-Signale ("Buckel" zwichschen 106 eV und 110 eV) sichtbar, die die La4d-Signale teilweise überlagern	121
4.47	XPS-Spektrum des Si2p-Signals nach der Thermolyse bei 883 K. Deutlich erkennbar ist das Signal D bei 103,7 eV. Die Signale E und F bei 105,9 und 103,0 eV stammen von Photoelektronen aus dem La4d-Orbital.	123
4.48	Multiplot-Übersicht der L3d-Spektren vor der Thermolyse des Pre- cursors (blau) und nach dem Heizen auf 883 K (grün)	126
4.49	XPS-Spektrum des La3d-Signals vor der Thermolyse des $La(NO_3)_3$. Zu sehen ist eine Aufspaltung in das $La3d_2^3$ - und das $La3d_2^5$ -signal, die jeweils durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen noch eine Duplett-Aufspaltung zeigen.	127
4.50	XPS-Spektrum des La3d-Signale nach der Thermolyse bei 883 K. Im Vergleich mit Abbildung 4.49 sind deutliche Verschiebungen der Signale erkennbar.	128
4.51	XPS-Spekta des O1s-Signals vor der Thermolyse (blau), nach dem Heizen auf 773 K (grün) und nach dem Heizen auf 883 K (rot)	131
4.52	XPS-Spektrum bei RT des O1s-Signals nachdem Lanthannitrat gelöst in 2-Propanol auf die Probe appliziert wurde	132
4.53	XPS-Spektrum des O1s-Signals nach Heizen auf ca. 773 K für 5 Minuten	134
4.54	XPS-Spektrum des O1s-Signals nach Heizen der Probe auf ca. 883 K für 5 Minuten	136
4.55	XPS-Spektrum des N1s-Signals vor der Thermolyse	139
4.56	XPS-Sektrum des N1s-Signals nach der Thermolyse auf 883 K. Es ist kein Signal mehr erkennbar, das sich vom Rauschen abhebt	139

4.57	Multiplot der winkelabhängigen XPS-Spektren. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme des Si2p-Signals bei 99,8 und 99,3 eV	140
4.58	Spektren des Si2p-Signals unter zwei verschiedenen Winkeln (0° und 40°) aufgenommen. Deutlich ist eine Abnahme der Signalintensität erkennbar, die Lage der Signale verschiebt sich um ca. 0,5 eV. \ldots	141
4.59	Cross-sectional-STEM Image eines gedipten Wafers nach anschlie- ßendem Heizen unter Schutzgas auf eine Temperatur von 973 K mit einer Heizrampe von 0,5 $\frac{K}{s}$. Die erhaltene La ₂ O ₃ -Schicht hat eine Dicke von ca. 8 nm. Applikationsmethode für Precursor: Dip- coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = $0,001 \frac{mol}{L}$.	145
4.60	Querschnitt der gleichen Probe wie in Abbildung 4.59, jedoch im TEM-Modus. Gut zu erkennen ist hier, dass die "Inseln" auf der Probenoberfläche zu "schweben" scheinen. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, $c = 0,001 \frac{mol}{L}$	146
4.61	Cross-sectional-STEM-Image mit EDX-Spektrum des markierten Bereichs. In der ca. 10 nm dicken Schicht lässt sich Lanthan eindeu- tig nachweisen. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$. Heizrampe: 0,5 $\frac{K}{s}$ auf eine Temperatur von 873 K	147
4.62	Auf der Lamelle sind verschiedene Schichten zu erkennen: Die schwarze und die darauf folgende graue Schicht bestehen aus Platin, die sich anschließende dunkle Schicht könnte aus La ₂ O ₃ bestehen. Der endgültige Nachweis hierfür steht aber noch aus. Applika- tionsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ L; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$	149
4.63	Hochauflösendes Cross-sectional-TEM-Images einer Probe. Die Net- zebenen des Kristallgitters sind teilweise gut erkennbar. Zwischen dem gefundenen La_2O_3 und der Pt-Schutzschicht scheint sich auch eine Zwischenschicht zu befinden. Applikationsmethode für Precur- sor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, $c = 0.001 \frac{mol}{2}$	150
	$C = 0,001 \ \overline{L}$.	100

4.64	In sehr gutem Kontrast zu der weissen Kohlenstoffschicht ist in der Bildmitte eine "Insel" zu erkennen. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$. Thermolyse mit mit 0,5 $\frac{K}{s}$ auf 883 K	151
4.65	Im EDX-Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass die "Insel" Lan- than enthält. Applikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Pre- cursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 2-Propanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$	152
4.66	Auf der Abbildung ist eine Struktur auf der Oberfläche der Probe erkennbar, die Lanthan beinhaltet. Die EDX-Spektren in einigem Abstand zeigen, dass dort kein Lanthan vorhanden ist.	153
4.67	Die Abbildung zeigt die Struktur auf der Oberfläche von Abbildung 4.66 in der Vergrößerung. Aus den EDX-Spektren wird deutlich, dass sich das Precursormaterial auf der Oberfläche abscheidet und beim Heizen der Probe nicht in das Si-Substrat wandert	154
4.68	AFM-Aufnahme eines Si-Waferstücks, das in eine Precursorlösung (2-Propanol) mit $c_{La(NO_3)_3} = 0,001 \frac{mol}{L}$ getaucht und unter Schutz- gas mit einer Heizrampe von 0,5 $\frac{K}{s}$ auf 973 K geheizt wurde	156
4.69	AFM-Aufnahme eines Si-Waferstücks, das in eine Precursorlösung (2-Propanol) mit $c_{La(NO_3)_3} = 0,01 \frac{mol}{L}$ getaucht und unter Schutzgas mit einer Heizrampe von 0,5 $\frac{K}{s}$ auf 973 K geheizt wurde	157
4.70	Darstellung des Linienprofiles aus Abbildung 4.69	157
4.71	Auf dem STM-Bild zeigt sich eine ähnliche Struktur mit Inseln wie auf den AFM-Bildern.	159
4.72	Darstellung des Linienprofiles aus Abbildung 4.71	159
4.73	STM-Bild als 3D-Darstellung, auf der die herausragenden Inseln sehr deutlich erkennbar sind	160
4.74	Die STM-Aufnahme zeigt mehrere Inseln auf der Probenoberfläche mit Höhen von 5 bis 7 nm. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c	
	$= 0,001 \ \frac{mol}{L} \dots \dots$	160

4.75	Darstellung des Linieprofils aus Abbildung 4.74. Applikationsme- thode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$. Heizrampe: 0,5 $\frac{K}{s}$ auf eine Tem- peratur von 883 K	161
4.76	3D-Darstellung der STM-Aufnahme aus Abbilung 4.74. Applika- tionsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$	161
4.77	STM-Bild der Probe mit gekennzeichnetem Bereich für das Linienprofil. Applikationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$.	162
4.78	Darstellung des Linieprofils aus Abbildung 4.77. Applikationsme- thode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$	163
4.79	3D-Darstellung der STM-Aufnahme aus Abbildung 4.77. Appli- kationsmethode für Precursor: Drop-cast 2,5 μ l; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$	163
4.80	STM-Bild des auf der Oberfläche abgeschiedenen Films. Applikati- onsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3$. $5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$	164
4.81	STM-Bild in 3D-Darstellung. Deutlich ist die Rauhigkeit des Films erkennbar. "Inseln" sind in diesem Bereich nicht zu erkennen. Ap- plikationsmethode für Precursor: Dip-coating; Precursorlösung: $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in Butanol, c = 0,001 $\frac{mol}{L}$	164

7.1 Übersichtsspektrum einer mit Neodymnitrat belegten Probe \ldots . 179

Tabellenverzeichnis

2.1	Auflistung der an dem Hauptrezipienten montierten Geräte zur	
	physikalisch-chemischen Analyse.	22
2.2	Belegung der Pins der Steckerleiste der Probenhalters	25
2.3	Technische Daten des Keramik-Klebstoffs Ultra Temp $516 \ \ . \ . \ .$	26
4.1	Daten der verwendeten Si-Wafer der Firma ${\it Siegert\ Consulting}$	60
4.2	Sputterbedingungen für das erste Sputtern	74
4.3	Sputterbedingungen für das zweite Sputtern	75
4.4	Druckverlauf in der Schleuse nach dem Anpumpen mit aufgesetzter LDU	89
4.5	Druckverlauf in der Schleuse mit aufgesetzter LDU nach Ausheizen.	90
4.6	Parameter für die Abscheidung der Platin-Schutzschicht auf der Probenoberfläche	98
4.7	Auflistung der Schritte zum Herstellen einer TEM-Lamelle mit dem	
	FIB	103
4.8	Schritte der thermischen Zersetzung des Precursors nach Ahlers	113
4.9	Signale im Si2p-Signal mit nativer Oxidschicht	118
4.10	Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.44	119
4.11	Signale im Si2p-Signal ohne native Oxidschicht	120
4.12	Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.45	120
4.13	Signale im Si2p-Signal vor der Thermolyse	121

4.14	Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.46 \ldots .	121
4.15	Signale im Si2p-Signal nach der Thermolyse des Precursors	124
4.16	Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.47	125
4.17	Signale im La3d-Signal vor der Thermolyse des Precursors	126
4.18	Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.49	127
4.19	Signale im La3d-Bereich nach der Thermolyse des Precursors bei	
	883 K	129
4.20	Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.50 \ldots	129
4.21	Signale im O1s-Bereich vor der Thermolyse des Precursors	132
4.22	Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.52 \ldots .	132
4.23	Signale im O1s-Signal nach dem Heizen auf ca. 773 K für 5 Minuten	133
4.24	Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.53 \ldots	134
4.25	Signale im O1s-Signal nach Heizen der Probe auf ca. 883 K für 5	
	Minuten	136
4.26	Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.54 \ldots .	136
4.27	N1s-Signal vor Heizen der Probe auf ca. 883 K für 5 Minuten	138
4.28	Parameter für die Kurvenanpassung in Abbildung 4.55	138
7.1	Liste der verwendeten Proben	179

Lebenslauf

Persönliche Daten

Hanno Schnars Weserstraße 127 27572 Bremerhaven

Geburtstag: 31.12.1979 Geburtsort: Oldenburg i.O. Staatsangehörigkeit: deutsch

Aktuell Seit 10/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik in Bremerhaven, Abteilung Technische Zuverlässigkeit. Seit 09/2000 Geschäftsführer und Inhaber der "ATOMATRIX NET-WORKED SOFTWARE DESIGN GbR", seit 01/2007 ATOMATRIX NSD.

Ausbildung

11/2005 bis $09/2008$	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Olden-
	burg im Institut für Reine und Angewandte Chemie -
	Arbeitsgruppe Prof. Dr. Al-Shamery (Physikalische Che-
	mie 1, Oberflächenchemie).
10/2005	Abschluss Hochschulstudium: 1. Staatsexamen für das
	Lehramt an Gymnasien in den Fächern "Chemie" und
	"Physik", Nebenfächer "Pädagogik", "Philosophie" und Psychologie"
02/2005 big 08/2005	"I sychologie. Examonsarbait mit dam Tital Analysa dar Ziala Struk
02/2003 513 06/2003	turen und didaktischen Konzeptionen außerschulischer
	Lernorte an ausgewählten Beispielen und Entwicklung
	möglicher Leitlinien für eine nachhaltige Umsetzung des
	Projektes CHEMOL" bei Frau Prof. Dr. Al-Shamery und
	Frau Prof. Dr. Parchmann.
08/2003	Zwischenprüfung für Lehrämter
10/2000 bis $02/2005$	Studium der Fächer Chemie, Physik, Pädagogik, Phi-
	losophie und Psychologie an der Carl-von-Ossietzky-
	Universität Oldenburg.
$08/1999 \ 05/2000$	Wehrersatzdienst (Zivildienst) beim CVJM Nordenham
	und im Pflegeheim "Haus Christa" in Ellwürden.
07/1999	Abitur am Gymnasium Nordenham.
1992 bis 1999	Gymnasium Nordenham
1990 bis 1992	Orientierungsstufe Stadland-Jade
1986 bis 1990	Grundschule Rodenkirchen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge

- T. Nowitzki, V. Zielasek, M. Bäumer, W.-L. Yim, Th. Klüner, M. Necke, H. Schnars, P. Nickut, K. Al-Shamery, J. Biener, M. M. Biener, "Adsorption of CO on under-coordinated gold sites" J. Am. Chem. Soc., published 2006.
- T. Wich , M. Necke, H. Schnars, T. Luttermann, F. Gerlach, K. Al-Shamery, S. Fatikow, M. Wickleder, "Robot-based nanostructuring of gold-deposits", Poster zur Eröffnung des "Center of Interface Science", 2006.

- H. Schnars, "Deposition and growth of rare-earth-oxides on silicon-wafers", Vortrag auf der Tagung "International meeting on new mateials in interface science" am NanoSyd in Sonderborg, Dänemark, 2007.
- 4. H. Schnars, M. Ahlf, F. Gerlach, M. Wickleder, K. Al-Shamery, "Growth of rare-earth oxides on silicon wafers by liquid injection precursor deposition", Poster zum Hauptthema der Bunsentagung 2008, Saarbrücken.

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Name